

UNIVERSITE DE NANCY 1

THÈSE

MECANISMES DE LA DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE D'UN ALLIAGE Fe - 0,9 C - 3,85 Si DANS LE DOMAINE BAINITIQUE DE 250°C A 450°C

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Georges D. PAPADIMITRIOU

Ingénieur des Mines
de l'Université Technique Nationale
d'Athènes

Soutenue le 30 Mars 1973 devant la Commission d'Examen

JURY

M.le Professeur R. FAIVRE Président

M.le Professeur J. BOLFA
M.J.M. GENIN , Maître de Conférences . . . } Examineurs

M.le Professeur A. GUINIER , Membre de l'Institut . . .
M. A. BASSETTI
M. G. POMEY } Invités

1973

THÈSE

MECANISMES DE LA DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE D'UN ALLIAGE Fe - 0,9 C - 3,85 Si DANS LE DOMAINE BAINITIQUE DE 250°C A 450°C

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Georges D. PAPADIMITRIOU

Ingénieur des Mines
de l'Université Technique Nationale
d'Athènes

Soutenue le 30 Mars 1973 devant la Commission d'Examen

JURY

M.le Professeur R. FAIVRE. Président

M.le Professeur J. BOLFA
M.J.M. GENIN , Maître de Conférences . . . } Examineurs

M.le Professeur A. GUINIER , Membre de l'Institut . . .
M. A. BASSETTI
M. G. POMEY } Invités

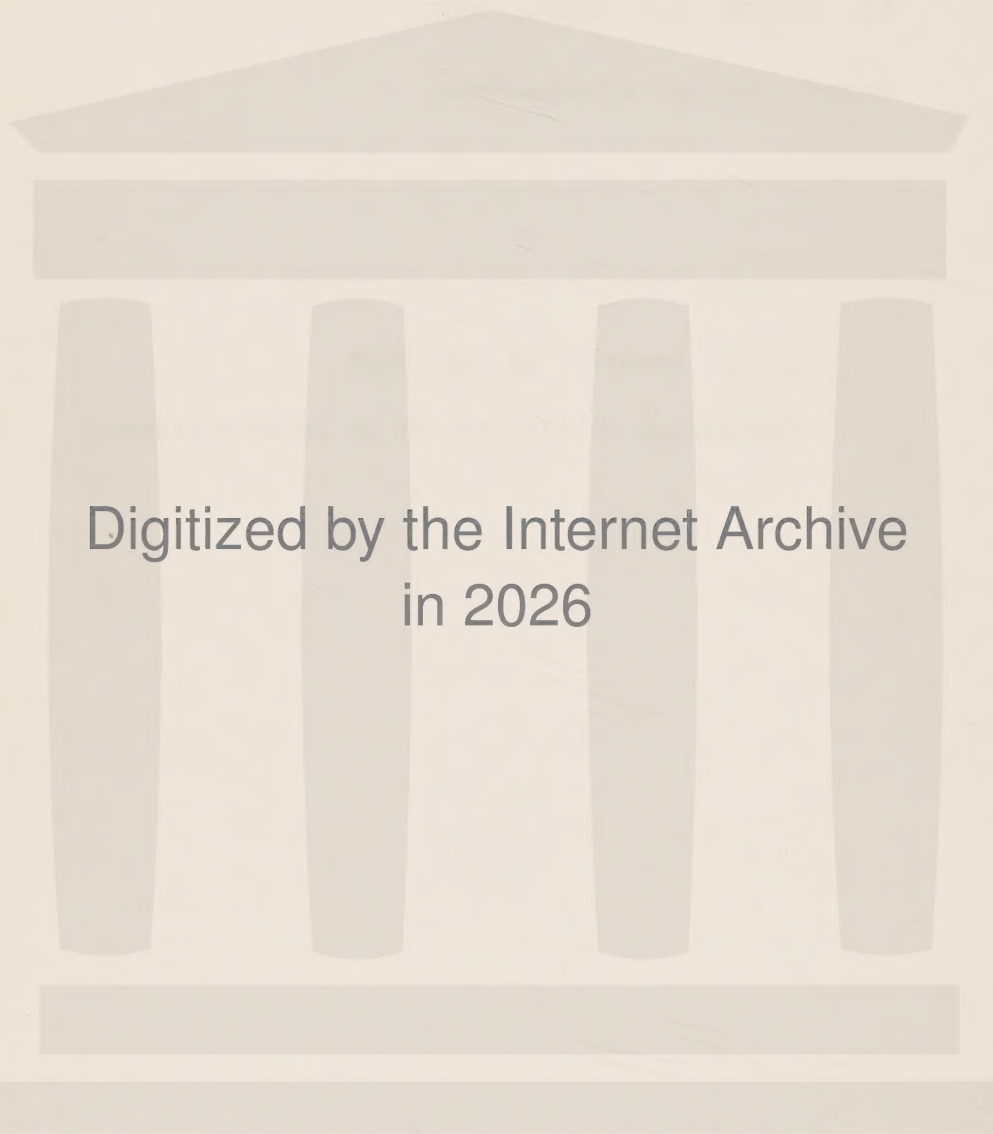
1973

ΕΙΣ ΜΝΗΜΗΝ ΤΗΣ ΜΗΤΡΟΣ ΜΟΥ

Μικρόν δείγμα εὐγνωμοσύνης.

A LA MEMOIRE DE MA MERE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555415_0014

A mes Maîtres, Messieurs les Professeurs

René FAIVRE

et Constantin CONOPHAGOS

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - Etat de la controverse sur les mécanismes de la transformation bainitique	3
I - <u>Structure de la bainite</u>	3
II - <u>Caractéristiques de la transformation bainitique</u>	4
1 - Le domaine bainitique	4
2 - Le relief	5
3 - Les constituants de la bainite	5
III - <u>Mécanismes de la transformation bainitique</u>	6
IV - <u>Les alliages Fe-C-Si</u>	7
 <u>CHAPITRE II</u> - Etude préliminaire de la première étape de la transformation bainitique de l'alliage Fe-C-Si à 0.9 % C et 3.85 % Si	15
I - <u>Elaboration et composition de l'alliage</u>	15
II - <u>Traitements thermiques</u>	17
III - <u>Etude micrographique</u>	19
1 - Microscopie optique	19
2 - Microscopie électronique et diffraction des électrons	20
IV - <u>Méthodes de caractérisation des phases</u>	23
1 - Dilatométrie différentielle en température croissante	23
2 - Mesures de dureté	27
3 - Radiocristallographie	28
 <u>CHAPITRE III</u> - Etude de la partition du carbone en fin de première étape..	33
I - <u>Mesure radiocristallographique du paramètre de l'austénite</u>	33
1 - Evolution du paramètre en fonction de la durée de réaction et de sa température	33
2 - Evolution de la largeur de raie	36
3 - Evaluation de la teneur en carbone de l'austénite	36

II - <u>Spectrométrie Mössbauer</u>	40
1 - Rappel de la méthode - Appareillage	40
2 - Le dosage de l'austénite résiduelle en fin de première étape	47
3 - Dosage du carbone dans la ferrite en fin de première étape	51
4 - Les spectres d'austénite : l'interaction silicium-carbone	54
5 - La partition du silicium	70
III - <u>Extrapolation des courbes d'équilibre austénite → ferrite proeutectoïde vers le domaine métastable</u>	70
CHAPITRE IV - Les carbures de la deuxième étape et la ferrite bainitique après graphitisation	77
I - <u>Les carbures de la deuxième étape de la transformation baini- tique</u>	77
1 - Etude des carbures par diffraction des rayons X	79
2 - Composition chimique des carbures	85
3 - Etude thermomagnétique	86
II- <u>Le silicocarbure de Marles</u>	93
III- <u>Etude de la ferrite de fin de la deuxième étape, après graphi- tisation</u>	97
CHAPITRE V - Etude cinétique de la réaction bainitique	109
I - <u>Courbes de dilatométrie isotherme</u>	109
II- <u>Application de la loi de Johnson-Mehl</u>	113
III- <u>Etude micrographique en cours de réaction</u>	116
IV- <u>Détermination de l'énergie d'activation</u>	120
CHAPITRE VI - Proposition d'un mécanisme de la transformation bainitique	125
I - <u>Récapitulation des faits expérimentaux</u>	125
II- <u>Modèle du mécanisme de la transformation bainitique</u>	127
III- <u>Existence d'une barrière à l'avancement interfacial</u>	129
IV- <u>Evidence de l'avancement à vitesse finie de l'interface α/γ</u>	132
V- <u>Comparaison de la vitesse de cisaillement à la vitesse de diffusion du carbone dans la ferrite</u>	135
CONCLUSIONS	139

<u>ANNEXE I</u>	141
<u>ANNEXE II</u>	155
<u>ANNEXE III</u>	157

AVANT-PROPOS

Notre travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur René FAIVRE.

Nous exprimons à notre Maître, Monsieur le Professeur René FAIVRE, notre vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a apporté à notre travail, à la fois par ses conseils, ses encouragements et le soutien moral qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous ne saurions trop remercier Monsieur J.M. GENIN, Maître de Conférences à l'Université de NANCY I, qui a suivi constamment notre travail expérimental. Son aide lors de l'interprétation des résultats et de la rédaction de notre thèse a été inestimable. Nous exprimons également notre gratitude à l'homme qui nous a soutenu aux moments difficiles de notre séjour en France, nous entourant de toute son amitié.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur le Professeur A. GUINIER, Membre de l'Institut, de l'honneur qu'il nous a fait de venir à Nancy participer à notre Jury de thèse et de l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Que Monsieur le Professeur J. BOLFÀ, Directeur de l'U.E.R. Sciences de la Matière, Monsieur A. BASSETTI, Vice-Président de la Section de l'Est de la Société Française de Métallurgie et Monsieur G. POMEY, Chef du Groupe de Métallurgie Physique à l'I.R.S.I.D. - Saint-Germain-en-Laye, veuillent trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Nous tenons également à remercier notre ami Monsieur G. LE CAER qui nous a maintes fois aidé tout au long de ce travail, partageant avec nous toutes les finesses de la spectrométrie Mössbauer, sans que nous oublions le témoignage de son indéfectible attachement.

Nos remerciements vont aussi à tous nos camarades chercheurs et techniciens, en particulier à Monsieur J. SCHANEN pour l'aide matériel qu'il nous a apporté, à Messieurs R. COURRIER, C. FRANTZ, B. SCHMITT, J.M. SCHISLER et A. SIMON pour les conseils qu'ils nous ont prodigués.

Nous devons enfin ce travail à une longue préparation de l'esprit auquel nos Professeurs de l'Université Technique d'Athènes nous ont exercé lors de cinq années d'études à l'Ecole des Mines. Que Messieurs les Professeurs C. CONOPHAGOS, S. KATRAKIS, L. MOUSSOULOS, J. PAPASTAMATIOU, G. PARISSAKIS et Th. SKOULIKIDIS veuillent accepter l'expression de nos remerciements les plus respectueux.

Enfin, il est pour nous agréable de reconnaître l'aide matérielle que nous a prodigué le Ministère des Affaires Etrangères de la République Française durant la préparation de ce travail.

INTRODUCTION

Les structures micrographiques des aciers se classent essentiellement en trois catégories : perlite, bainite et martensite si l'on excepte les phases allotropiques du fer : austénite et ferrite. La perlite provient de la décomposition à haute température de l'austénite de composition eutectoïde alors que la martensite est obtenue par trempe rapide. Si la structure perlitique est recherchée pour sa ductilité, la structure martensitique l'est pour sa dureté. Dans le domaine de température intermédiaire de ceux où l'on obtient perlite et martensite, se développe la structure qu'ont décrite originellement Bain et Davenport. Cette structure bainitique se différencie nettement de la perlite par son aspect aciculaire. Sa dureté croît lorsque sa température de formation décroît. Aussi, à dureté équivalente, la bainite "inférieure" formée à plus basse température se compare-t-elle favorablement ou même excède-t-elle en tenacité une martensite revenue.

Les courbes cinétiques TTT des atlas métallographiques permettent aisément de déterminer les conditions d'obtention des structures perlitiques, bainitiques et martensitiques. Elles constituent l'outil essentiel à la trempe des pièces en acier où l'on recherche en surface une dureté élevée et à coeur, à la fois une bonne tenacité et une bonne résilience, limitant de ce fait les risques de tapures. Aussi, visera-t-on souvent lors d'un traitement thermique une structure bainitique à coeur si la surface est principalement constituée de martensite. Les conditions limites entre lesquelles on obtient la bainite souhaitée sont bien souvent étroites, ce qui exige une grande maîtrise du processus de traitement thermique. Malgré cet intérêt technologique, les mécanismes qui régissent la transformation bainitique restent fortement controversés.

Une analyse succincte de la bainite permet d'y déceler la présence d'austénite, de ferrite et de carbures. La principale difficulté réside néanmoins dans la diversité morphologique qu'elle révèle, diversité qui se reflète dans les multiples définitions qui en ont été proposées. Notons ici seulement son caractère hybride qui rappelle à la fois les structures diffusionnelles et les structures de cisaillement. La bainite ne porte-t-elle pas en allemand le nom imagé de Zwischenstufe

Une étape importante dans l'élucidation de la formation de la bainite a été franchie par J. Pomey lorsque par addition de silicium il a pu retarder considérablement la formation des carbures, réduisant ainsi le nombre de constituants. Récemment, J.M. Schissler a effectué une observation détaillée de la transformation bainitique à 420°C dans un alliage à 4 % en poids de silicium. Afin de profiter au maximum de l'expérience acquise, nous avons utilisé un alliage voisin et fait varier ce paramètre essentiel que constitue la température. Recoupant nos résultats provenant de multiples techniques expérimentales, nous pensons être maintenant en mesure de présenter un modèle des mécanismes de formation de la bainite Fe-C-Si valable sur l'ensemble du domaine bainitique de 250 à 450°C.

Ainsi, l'existence d'une transformation de cisaillement transitoire sera définitivement établie et le rôle de l'enrichissement en carbone de l'austénite-mère lors de la poursuite de la réaction bainitique sera élucidé. Enfin, la spectrométrie Mössbauer nous permettra d'expliquer l'action retardatrice du silicium sur la formation des carbures, action qui constitue tout l'intérêt des bainites au silicium. Reste posée la question de savoir si notre modèle peut être appliqué à des bainites ne bénéficiant pas de cet avantage.

ETAT DE LA CONTROVERSE SUR LES MECANISMES DE LA TRANSFORMATION BAINITIQUE

Afin de mieux circonscrire les difficultés qui président à la compréhension de la transformation bainitique, efforçons-nous maintenant de présenter la suite innombrable des travaux dans laquelle s'inscrit notre étude. En particulier, nous développerons les deux principales tentatives d'explication de la transformation bainitique qui ont été élaborées ; nous n'y jetterons un oeil critique que lors de la discussion qui suivra la présentation de nos résultats expérimentaux.

Une mise au point complète jusqu'à 1965 se trouve dans l'admirable ouvrage de Kumar (1) que nous avons utilisé abondamment dans nos recherches bibliographiques.

I - STRUCTURE DE LA BAINITE

L'étude microstructurale originelle de E.S. Davenport et E.C. Bain (2) considère la bainite comme une ferrite de type Widmanstätten qui provient de la décomposition de l'austénite et contient une dispersion non lamellaire de carbures. Ces carbures précipiteraient soit de l'austénite à l'interface $\gamma - \alpha$, soit de la ferrite proeutectoïde. On reconnaît de toute façon la réaction eutectoïde $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carbures}$; la réaction bainitique serait alors essentiellement l'une des deux formes de la décomposition eutectoïde de l'austénite, l'autre forme étant la réaction perlitique lamellaire.

Les études métallographiques plus récentes (3, 4, 5) révèlent l'existence de deux formes de bainite qui dépendent de la température de formation : la bainite supérieure et la bainite inférieure. En effet, tout en s'accompagnant d'un durcissement, la finesse de distribution des constituants augmente progressivement lorsque la température de formation baisse. La température de transition entre les deux types de bainite se situe aux alentours de 350°C. La bainite supérieure présente une structure "en plume", "feathery"

disent les Anglo-Saxons ; on y retrouve des groupes de plaquettes ou d'aiguilles parallèles très proches les unes des autres (6). La bainite inférieure, de son côté, présente des plaquettes bien individualisées ; elle rappelle beaucoup la morphologie d'une martensite revenue. Le passage entre les deux formes de bainite est d'ailleurs très progressif.

Bainite inférieure et bainite supérieure se distinguent également dans la disposition relative des carbures et de la ferrite ; parallèles à la direction de croissance de la ferrite dans le cas de la bainite supérieure, les carbures forment un angle de 60° dans le cas de la bainite inférieure.

Nous venons ainsi de constater au niveau de la morphologie le caractère hybride de la bainite dont certains traits rappellent la perlite et d'autres la martensite.

II - CARACTERISTIQUES DE LA TRANSFORMATION BAINITIQUE

1 - Le domaine bainitique

Le domaine de température et la cinétique de formation de la bainite se représentent sur un diagramme TTT par une courbe en forme de C dont la majeure partie se situe entre le domaine perlitique et la température M_S de déclenchement de la transformation martensitique. Dans les aciers au carbone ou faiblement alliés les domaines perlitiques et bainitiques se chevauchent (7) alors qu'une addition d'éléments carburigènes peut séparer ces deux domaines à un point tel que l'austénite soit pratiquement stable (8). La température supérieure B_S à laquelle la transformation bainitique démarre peut ainsi être mal définie pour les aciers peu alliés (7). Elle se situe entre 100 et 300°C au dessous de la température eutectoïde. Elle serait, d'après Zener (9) équivalente à la température T_0 à laquelle austénite et ferrite de même composition ont la même enthalpie libre si l'on exclut l'action des contraintes mécaniques. Il se peut même que, dans les aciers non alliés à bas taux de carbone, l'apparition de ferrite proeutectoïde de la décomposition perlitique précède la formation de bainite, élevant facticement la température B_S (10).

La transformation totale de l'austénite en bainite n'est possible qu'en dessous d'une température B_f . Ainsi la décomposition de l'austénite, nulle à la température B_S , augmente-t-elle lorsque la température diminue pour devenir complète à la

température B_f . Il arrive même qu'en dessous de M_s , une fois la transformation martensitique achevée, il soit possible par maintien isotherme de poursuivre la décomposition de l'austénite par transformation bainitique. La détermination de B_f devient alors délicate.

La transformation bainitique a souvent été définie par sa vitesse. Rapide au début, elle ralentit considérablement par la suite puis s'arrête complètement dans la région où domaines perlitique et bainitique sont séparés (11, 12, 13).

Les éléments d'addition tels que Cr, Mn, V, Mo, Ni, Si, Al, en quantité suffisante parviennent toujours à des effets analogues : la transformation est à la fois retardée et ralentie. L'austénite s'enrichit et la transformation s'arrête avant la décomposition complète de cette austénite.

2 - Le relief

La formation des plaquettes de bainite s'accompagne d'une distorsion de la surface qui n'est pas sans rappeler celle qui se produit lors de la transformation martensitique. Ce phénomène suggère qu'un mécanisme de cisaillement est seul en cause (14). Il suppose aussi que l'interface γ/α soit cohérente. Bien que la mobilité des interfaces cohérentes soit très grande c'est à dire voisine de celle d'une onde élastique, la croissance des plaquettes bainitiques est assez lente et continue. Ceci différencie nettement la bainite de la martensite. Il serait plus convenable de penser à un processus de cisaillement contrôlé par la vitesse de diffusion du carbone dans l'austénite.

3 - Les constituants de la bainite

L'austénite non décomposée à la fin de la transformation bainitique se transforme difficilement en martensite aussi bien à la température ambiante qu'à plus basse température. Elle se décompose lors d'un revenu selon le processus habituel.

Dans les aciers Fe-C non alliés, le carbure ϵ précipite en dessous de 300°C, alors qu'au dessus la cémentite apparaît. Une réaction prolongée transforme même le carbure ϵ en cémentite, comme dans le cas du revenu d'une martensite (4). Un élément d'addition substitutionnel peut modifier la séquence de formation des

carbures. Par exemple le silicium, dont nous parlerons plus tard, retarde le remplacement du carbure ϵ par de la cémentite de même qu'il retarderait le revenu d'un acier. Enfin le taux d'élément substitutionnel dans les carbures bainitiques n'est pas supérieur au taux moyen de la matrice austénitique. Il n'est par contre pas possible d'obtenir une mesure directe du taux de carbone de la matrice ferritique.

III - MECANISMES DE LA TRANSFORMATION BAINITIQUE

Le premier effort pour comprendre les mécanismes qui régissent la transformation bainitique est celui qu'ont accompli Kô et Cottrell (14) lors d'une étude du relief de surface au microscope à platine chauffante : la bainite se forme par germination et croissance cohérente lente dont la vitesse dépend à la fois de la composition de l'austénite et de la température de transformation. Ces auteurs supposent que la martensite ne peut se former, en raison de l'insuffisance de force motrice. La croissance cohérente ne devient possible que parce que la déformation liée à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ diminue en raison de l'abaissement du taux de carbone en solution dans la bainite. Ce dernier processus se ferait soit par migration du carbone vers l'austénite, et l'on obtiendrait alors la bainite supérieure, soit par précipitation de carbure dans la ferrite, et l'on aurait la bainite inférieure. Dans les deux cas, la réaction serait réglée par l'élimination du carbone.

L'idée que l'initiation de la bainite provienne de la création d'une ferrite sursaturée date de l'étude de Davenport et Bain (2) qui pensaient à une martensite faisant l'objet d'un revenu immédiat. Elle a été reprise par Vilella, Guellich et Bain (15) qui remarquent que la bainite provient de la formation brutale et en cascade de plaquettes de ferrite sursaturée selon certains plans cristallographiques de l'austénite. Cette opinion sur la germination préliminaire de ferrite est largement partagée (16, 17, 18, 19, 20). Seuls, Greninger et Troiano (21) pensent que la bainite se forme directement à partir d'un agrégat de ferrite et de carbures. A l'appui de la théorie de Kô et Cottrell (14), K. Tsuya (22) a trouvé que l'énergie d'activation de croissance d'une bainite (0,76 % C - 2,16 % Ni - 1,14 % Cr - 0,24 % Mo) est 19 kcal/mole dans le domaine compris entre 275 et 425°C. Il en conclut que la diffusion du carbone dans la ferrite est le processus qui contrôle la réaction bainitique.

Un autre effort de synthèse des théories de la transformation bainitique a été effectué par Kaufman, Radcliffe et Cohen (23). Ces auteurs ont tenté d'appliquer au cas de la bainite les théories qu'ont développées Zener (9, 24) et Hillert

(25) au sujet de la croissance de la ferrite proeutectoïde. Leur modèle est purement diffusionnel. La force motrice qui est à l'origine de la création de la ferrite est la même que celle qui intervient dans la décomposition d'une austénite hypoeutectoïde. Elle provient de la différence entre les enthalpies libres de l'alliage à la concentration initiale X_0 et après partition en ferrite ($X_{\alpha/\gamma}$) et austénite ($X_{\gamma/\alpha}$). Dans la région voisine de la plaquette de ferrite, l'enrichissement de l'austénite atteint la concentration de l'équilibre thermodynamique ($X_{\gamma/\alpha}$) et bloque la progression de la réaction. Cet enrichissement local ne peut diminuer que par diffusion. Aussi l'avancement de la réaction est-il contrôlé par la diffusion du carbone dans l'austénite. Certains raffinements ont été apportés afin de mieux rendre compte des phénomènes observés. On a, par exemple, modifié la concentration d'équilibre $X_{\gamma/\alpha}$ en intégrant l'énergie interfaciale γ/α qui dépend du rayon de courbure de la phase ferritique (*figures 1 a, b*). Les courbes cinétiques calculées sont représentées sur la *figure 1 c* ainsi que les résultats des travaux de Goodenow, Matas et Hehemann (5). Nous remarquons que si les pentes des courbes sont similaires dans le domaine des basses températures, elles sont bien difficiles à corrélérer dans le domaine de la bainite supérieure. Les auteurs estiment néanmoins qu'il y a accord qualitatif.

Les travaux plus récents (26 à 31) se réfèrent toujours, soit au modèle de Kô et Cottrell (14) qui fait appel essentiellement à un processus martensitique initial, soit au modèle de Kaufman, Radcliffe et Cohen (23) qui est purement diffusionnel. En fait, ils fournissent des arguments supplémentaires à l'un ou l'autre modèle.

IV - LES ALLIAGES Fe-C-Si

J. Pomey et ses collaborateurs (32, 33, 34) ont les premiers étudié la transformation bainitique d'aciers contenant une forte teneur en silicium. Deux séries d'alliages ont été élaborées : la première, à taux de silicium constant (1,8 %), permettait de faire varier la teneur en carbone : 0,44 - 0,88 et 1,44 % en poids ; la seconde, à taux de carbone constant (1 %) permettait de dégager l'influence du silicium sur la transformation bainitique (de 0,8 à 3,7 % en poids de Si). (32)

Outre l'intérêt technologique que présente une meilleure connaissance d'alliages proches des aciers qu'on utilise dans la confection de ressorts (Mn-Si ou Si-Cr) ou des fontes qu'on graphitise en vue de les rendre malléables, l'intérêt de tels alliages réside dans l'action du silicium qui sépare les phénomènes élémentaires qui surviennent durant la transformation bainitique. La décomposition de l'austénite

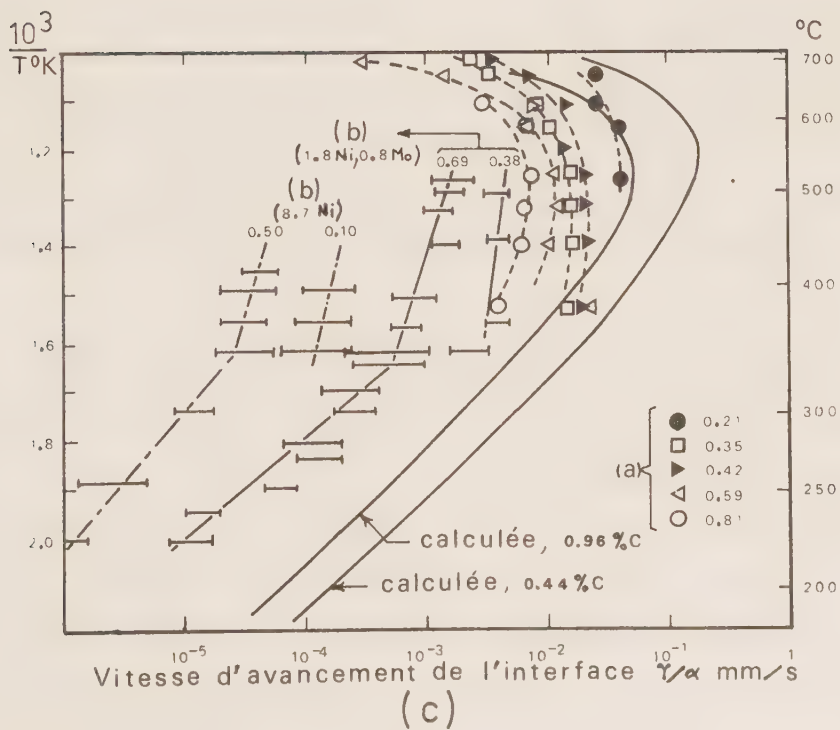
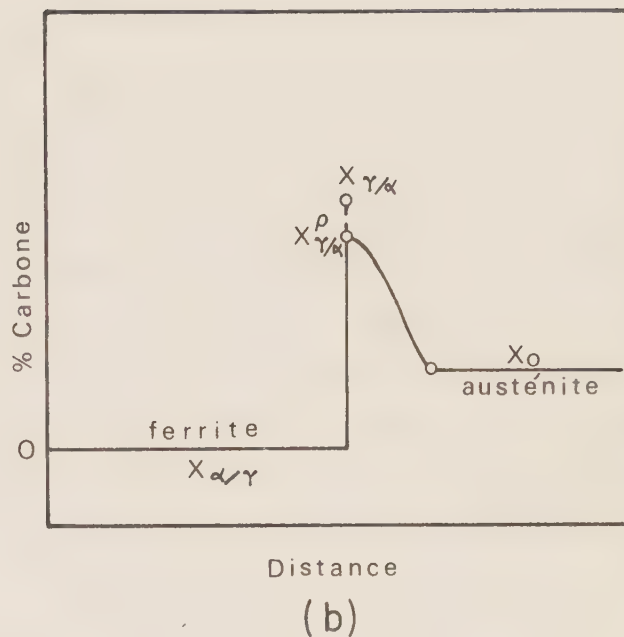
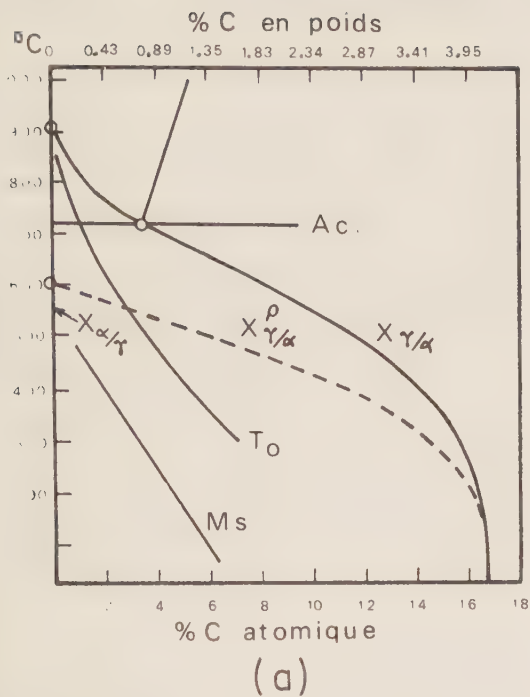
FIGURE 1

Modèle du mécanisme de la transformation bainitique, proposé par Kaufman, Radcliffe et Cohen (23).

a) Diagramme d'équilibre Fe-C.

- $X_{\gamma/\alpha}$: Concentration d'équilibre du carbone dans l'austénite.
 $X_{\alpha/\gamma}$: Concentration d'équilibre du carbone dans la ferrite, pratiquement nulle (confondue avec l'axe des températures).
 $X_{\alpha/\gamma}^0$: Concentration $X_{\gamma/\alpha}$ modifiée pour tenir compte de l'énergie interfaciale $\gamma-\alpha$ (Rayon de courbure de la ferrite $\rho = 15 \text{ \AA}$)
 T_0 : Température à laquelle austénite et ferrite de même composition possèdent la même enthalpie libre.
 M_S : Température de début de la transformation martensitique. C'est la température T_0 modifiée, si l'on tient compte de l'énergie des contraintes σ et de l'énergie interfaciale.

- b) Profil de la concentration du carbone dans l'austénite et la ferrite bainitique formée en absence de carbures. L'interface γ/α possède du côté de la ferrite la teneur d'équilibre $X_{\alpha/\gamma} \approx 0$ et du côté de l'austénite $X_{\gamma/\alpha}^0$. L'austénite loin du front de réaction possède la teneur initiale X_0 .
- c) Vitesse d'avancement de l'interface γ/α en fonction de la température. La figure permet de comparer les résultats du modèle de Kaufman et coll (23) aux résultats expérimentaux connus.



métastable conduit en effet à deux étapes successives : la première consiste en la formation de ferrite qu'accompagne l'enrichissement en carbone de l'austénite, la seconde démarre beaucoup plus tard avec la précipitation de carbures dans la matrice austénitique.

La première étape s'arrête avant que toute l'austénite soit décomposée. On obtient alors un agrégat austénito-ferritique. Pour la série d'échantillons à 1,8 % de Si, on observe du carbure ϵ dans la ferrite aux basses températures de transformation, alors qu'à plus haute température la cémentite précipite au fur et à mesure que se forme la ferrite. L'austénite de fin de première étape atteint un taux de 1,65 % en carbone et est entièrement stable vis à vis d'une trempe à la température ambiante. Sa température M_S est en effet de l'ordre de -100°C . Lors du chauffage, elle se décompose à partir de 450°C pour donner de la ferrite et des carbures. Une forte contraction accompagne cette dernière réaction. Elle témoigne de la haute teneur en carbone qui dilate considérablement le paramètre cristallin de l'austénite.

La deuxième étape de la transformation bainitique est la décomposition de cette austénite en carbures et ferrite. Elle dure plusieurs dizaines d'heures. Un carbure nouveau a été recensé : le carbure de Pomey. Il aurait une structure hexagonale et serait le carbure de fer le plus riche en carbone qui soit connu à ce jour.

L'action du silicium se reflète à la fois sur la vitesse globale de réaction et sur le temps d'incubation de la seconde étape. Ainsi pour une teneur inférieure à 1 % en silicium, les deux étapes se superposent-elles ; seule de la cémentite se forme. Par contre, pour des teneurs dépassant 1,8 % en silicium, la séparation des deux étapes est très marquée et la réaction fort lente. Dans l'alliage à 3,65 % Si, la seconde étape ne démarre qu'après 38 heures de maintien à 400°C .

L'étude cinétique de la réaction a été entreprise par J. Pomey et coll. sur l'alliage à 1,8 % Si par analyse thermomagnétique. La première étape semble comporter deux processus : l'un contrôlé par la diffusion du carbone dans la ferrite avec précipitation du carbure ϵ , l'autre contrôlé par la diffusion du carbone dans l'austénite avec enrichissement de cette dernière. La deuxième étape est elle-même contrôlée par la diffusion du carbone dans l'austénite avec précipitation du carbure de Pomey. Les auteurs se basent sur la théorie de Kô et Cottrell (14) qu'ils complètent pour expliquer la germination de la ferrite. Les germes de ferrite se feraient par processus martensitique ; les fluctuations locales de composition et de température permettraient d'atteindre les conditions thermodynamiques requises

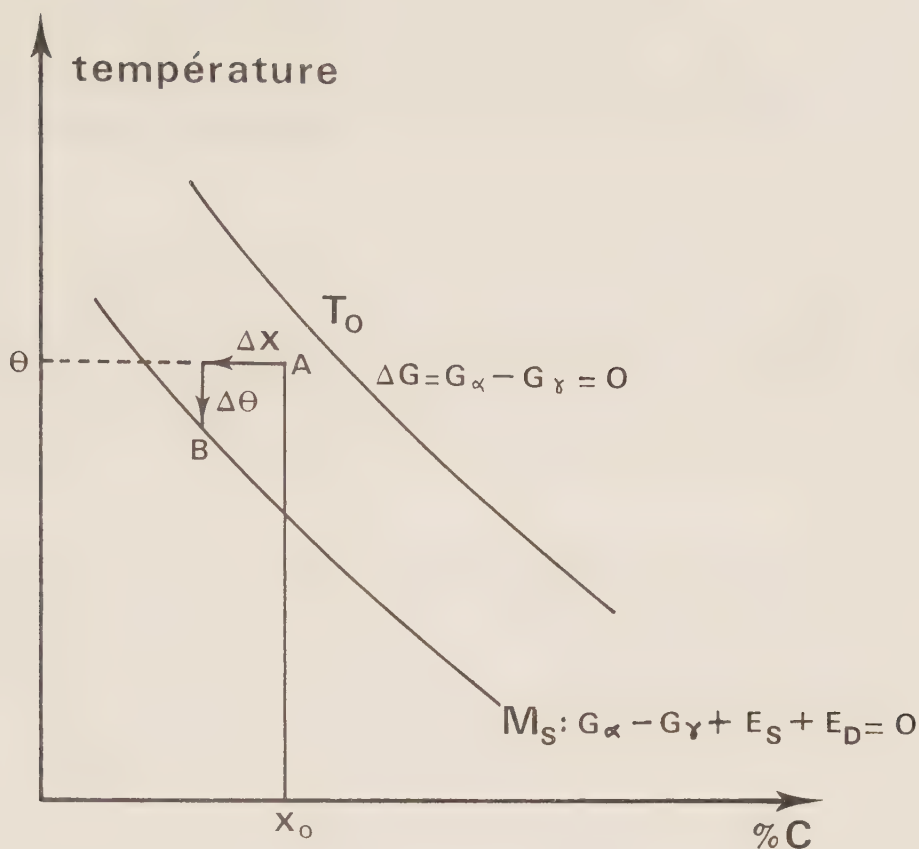


FIGURE 2

Mécanisme de germination de la ferrite bainitique selon J. Pomey (32).

T_0 : Température à laquelle austénite et ferrite de même teneur en carbone ont la même enthalpie libre ($\Delta G = G_\alpha - G_\gamma = 0$).

M_S : Température du début de la transformation martensitique. Ici ΔG est augmenté de E_S = énergie interfaciale et E_D = énergie de déformation qui accompagnent la formation de la martensite.

Le point A, situé au-dessous de la courbe T_0 , représente une austénite de teneur en carbone X_0 à la température θ . Des fluctuations locales de composition (ΔX) et de température ($\Delta \theta$) permettent la formation de germes bainitiques par un processus martensitique (point B).

(figure 2). C'est ce qu'illustre la courbe de variations de la température M_S en fonction de la concentration (35, 36). La croissance des germes serait contrôlée par la vitesse d'élimination du carbone de la ferrite. Enfin la réaction se bloquerait au moment où les fluctuations évoquées ne parviendraient plus à surmonter l'enrichissement local de l'austénite.

L'influence du silicium se traduit par l'intermédiaire du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite. En effet, selon Kristahl (37), si l'énergie d'activation est peu affectée par le silicium, le coefficient D_0 l'est considérablement. Pour une variation de 0 à 2 % de Si, la valeur de ce coefficient est divisée par 20. Ceci expliquerait la stabilité de l'austénite et l'absence de cémentite.

Le travail de Schissler et Métauer (38, 39, 40) approfondit celui de J. Pomey dans le domaine des alliages à très forte teneur. Ces auteurs ont utilisé un alliage à 1 % de carbone et 4 % de silicium. Ils retrouvent que les deux étapes de la réaction sont bien séparées et déterminent que l'enrichissement de l'austénite atteint environ 2 % en carbone. De plus, les carbures qui précipitent à la fin de la deuxième étape seraient le carbure de Konoval (41) dans la ferrite et un autre carbure orthorhombique dans l'austénite. L'intérêt de leur étude réside surtout dans la détermination par diffraction électronique des relations d'orientation entre la ferrite bainitique et l'austénite stabilisée, à une échelle plus fine que celle que l'on réalise habituellement par radiocristallographie : ce sont les relations de Wassermann - Nishiyama, à savoir :

$$\begin{array}{lll} (111)_\gamma & // & (011)_\alpha \\ [\bar{1}\bar{1}2]_\gamma & // & [0\bar{1}1]_\alpha \\ [1\bar{1}0]_\gamma & // & [100]_\alpha \end{array}$$

Le plan d'accrolement est proche de $(253)_\gamma$. De ces relations, similaires à celles que l'on observe dans une transformation martensitique, Schissler conclut que la transformation bainitique se fait bien par apparition d'une martensite fugace de même teneur en carbone que l'austénite-mère. Cette martensite se transforme très rapidement en ferrite saturée par rejet du carbone dans l'austénite voisine.

L'ensemble des études que nous venons de rappeler permet déjà d'appréhender les mécanismes de la transformation bainitique. Néanmoins de nombreuses ques-

tions restent en suspens. Si l'existence d'une transformation martensitique initiale peut être envisagée, elle n'est nullement démontrée puisque les observations portent uniquement sur les produits de la réaction ; une étude cinétique s'impose. Si l'enrichissement de l'austénite en carbone est prouvé, son évolution en fonction de la température n'est pas connue ; en particulier, il faut déterminer quelle signification thermodynamique doit être attribuée à la saturation de l'austénite.

De plus, il faut rechercher si l'enrichissement de l'austénite joue un rôle actif dans la poursuite de la réaction. Enfin, il faut savoir de façon précise pourquoi le silicium inhibe la formation des carbures. Seule la réponse à cette dernière question est en mesure d'autoriser une quelconque extension vers d'autres alliages que ceux au silicium.

CHAPITRE II

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PREMIERE ETAPE

DE LA TRANSFORMATION BAINITIQUE DE L'ALLIAGE Fe-C-Si A 0,9 % C et 3,85 % Si

Proposons-nous maintenant de présenter rapidement les méthodes expérimentales que nous avons utilisées afin de reconnaître facilement les différentes étapes de la transformation bainitique dont nous avons fait état dans la revue bibliographique. L'alliage choisi contient environ 0,9 % C et 3,9 % Si. Il présente une séparation très marquée des deux étapes.

I - ELABORATION ET COMPOSITION DE L'ALLIAGE

Les alliages ont été préparés à partir de poudres de fer, de silicium et de carbone de grande pureté : le fer ex-carbonyl comporte 0,04 % de carbone - 0,022 % d'azote et 0,22 % d'oxygène; le carbone a quelques traces de Si, Mg, Al, Cu et Fe et le silicium a une teneur en impuretés inférieure à 0,01 %.

Ces poudres sont mélangées puis compactées sous une charge de 20 tonnes pour former des pastilles de 40 mm de diamètre et quelques centimètres de hauteur. Fusion et coulée sont effectuées sous argon dans un four à induction de 30 Kw. Le creuset est en alumine et magnésie. La lingotière en acier doux est parallélépipédique. Les lingots pèsent à peu près 1,5 kg et ont une section carrée de 25 mm de côté. Après élimination des retassures, on prélève des plaquettes de 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une tronçonneuse refroidie énergiquement à l'eau.

Les analyses chimiques, effectuées par le Centre de Recherches de Pont-à-Mousson, fournissent les compositions suivantes pour 4 plaquettes différentes : 0,88 - 0,90 - 0,89 - 0,92 % en carbone et 3,85 - 3,86 - 3,85 - 3,85 % en silicium.

La position des raies (311) et (220) d'un cliché de diffraction aux

C %	Si %
0.90	3.85

Austénitisation: 1130 °C 50 min

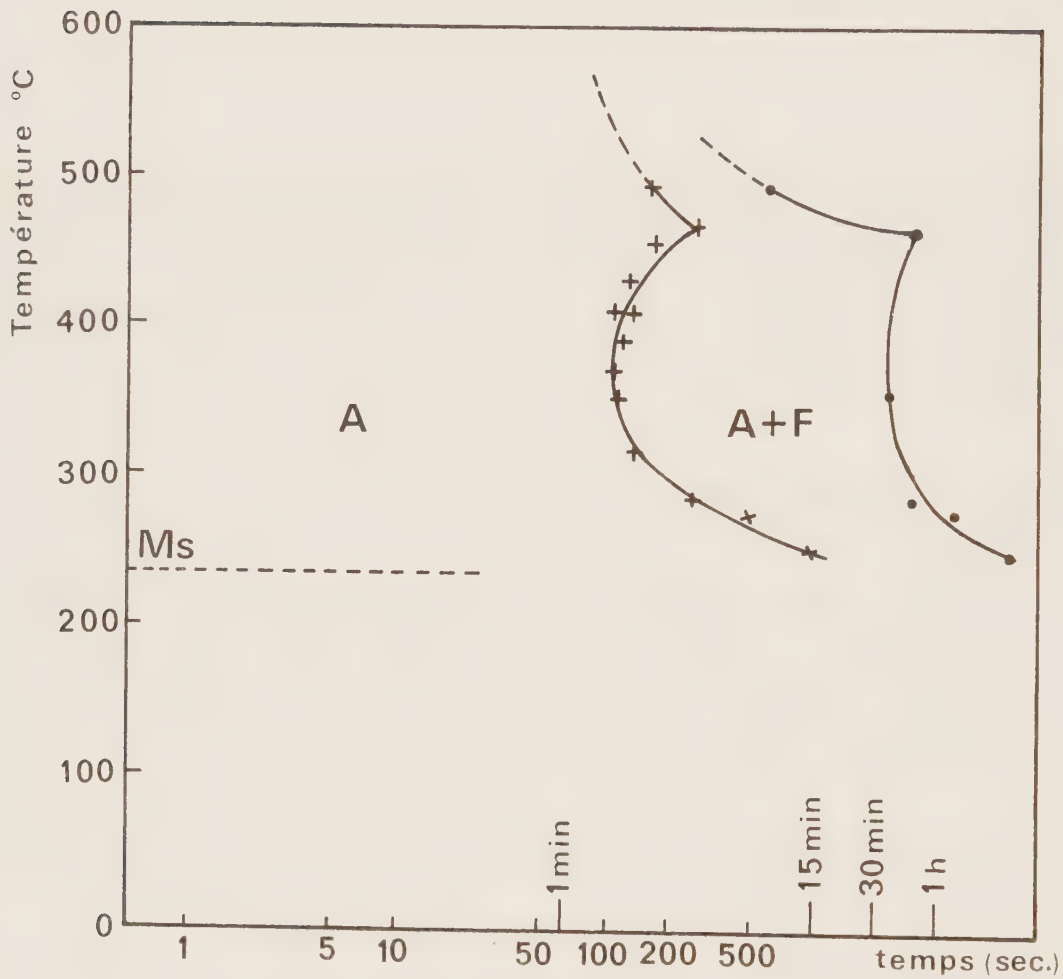


FIGURE 3

Diagramme TTT de l'alliage Fe-C-Si utilisé, tracé par dilatométrie isotherme absolue.

rayons X de l'austénite résiduelle après trempe martensitique de l'alliage nous a permis de fixer le paramètre cristallin de la phase austénitique à 3,594 Å. En nous référant à la formule de Ruhl et Cohen (42) et en tenant compte de l'influence du silicium sur le paramètre de l'austénite (42), nous évaluons la teneur en carbone à 0,90 %. Ce résultat est fort proche de celui des analyses chimiques.

II - TRAITEMENTS THERMIQUES

Nous avons tracé par dilatométrie isotherme le diagramme TTT de notre alliage (*figure 3*) dans tout le domaine de températures qui nous intéresse. On y remarque un domaine bainitique bien séparé du domaine perlitique par une baie située aux alentours de 455°C. Des trempes suivies d'un maintien isotherme de part et d'autre de la baie conduisent à des structures très différenciées : la microscopie optique et la microscopie électronique n'ont jamais révélé de structures mixtes.

La graphitisation de l'alliage survient vers 650°C lors d'un chauffage relativement lent au dilatomètre de Chévenard. Il ne nous a donc pas été possible de déterminer les températures A_{C_1} de l'eutectoïde et $A_{C_{Cm}}$ de l'équilibre austénite-cémentite. Néanmoins, le domaine de solubilité du carbone dans un alliage Fe-3,85 % Si - 0,9 % C est placé entre 1000' et 1220°C si l'on se réfère aux diagrammes publiés par Bain et Paxton (43).

Le schéma de traitement thermique est illustré par *la figure 4*. Le traitement (a) est le traitement bainitique isotherme habituel et le traitement (b) est un traitement bainitique étagé dont nous justifierons l'emploi lorsque nous déterminerons la cinétique de la transformation.

Dans le premier cas, l'échantillon subit après austénitisation un maintien isotherme à la température d'étude de la transformation bainitique dont nous arrêtons l'évolution par trempe martensitique à - 5°C. Dans le second, un premier maintien isotherme de 30 mn à 420°C est suivi d'un deuxième maintien bainitique à une température inférieure que l'on interrompt à nouveau par une trempe rapide. De cette façon, nous pouvons retenir les phases présentes dans les échantillons à un moment quelconque de la réaction. Néanmoins, de la martensite se forme souvent à partir de l'austénite, ce qui peut perturber les mesures ultérieures si nous n'y prenons garde.

Décrivons maintenant la réalisation pratique des traitements thermi-

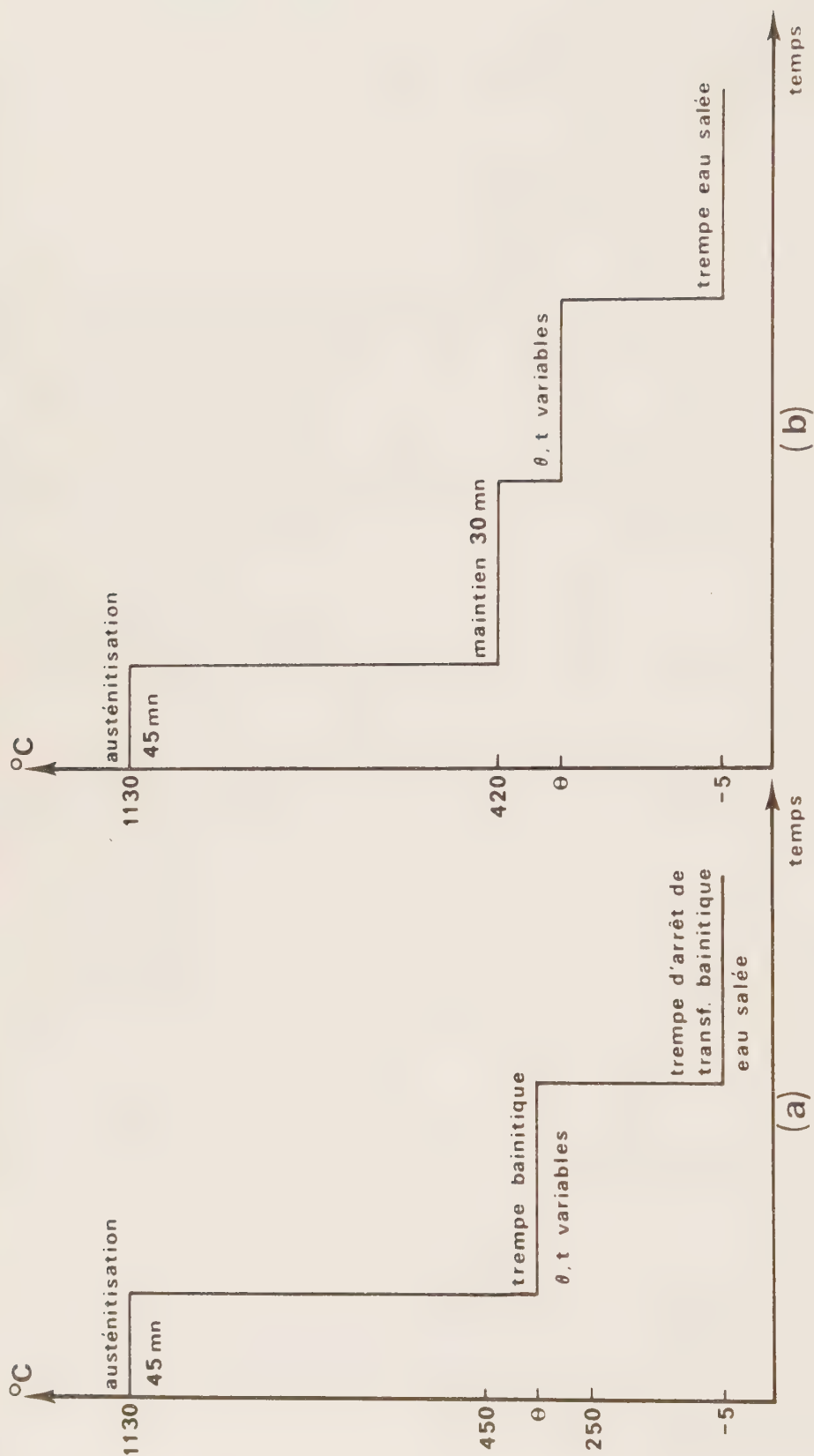


FIGURE 4

Schémas de traitements thermiques.

- a) Traitement bainitique isotherme. Température θ et temps t de maintien variables.
- b) Traitement bainitique étagé : Un premier maintien isotherme de 30 mn à 420 °C, est suivi d'un deuxième maintien isotherme à température plus basse.

ques. L'austénitiation est effectuée à 1130°C pendant 45 minutes après montée rapide de la température afin d'éviter la graphitisation et de permettre une bonne homogénéisation. L'échantillon lesté est introduit dans un tube en quartz fermé à une extrémité et dont l'ouverture est obturée par une feuille de mylar. Un vide primaire suffit pour prévenir l'oxydation et la décarburation de l'alliage. Le tube est alors introduit dans un four horizontal porté à 1130°C. Au bout de 45 minutes, ce tube est renversé au dessus d'un bain de métal fondu qui se trouve à 2°C près, à la température du maintien bainitique désiré. Lors de sa chute, l'échantillon perce la feuille de mylar et plonge dans le bain dont la température est suivie à l'aide d'un thermocouple. Après une légère augmentation de 2 ou 3°C, elle se stabilise au bout de 2 à 3 minutes. La trempe de la transformation martensitique se fait à -5 °C dans l'eau salée. Les échantillons ainsi traités sont systématiquement examinés à l'aide des diverses techniques dont nous disposons au laboratoire afin de recouper toutes les informations possibles pour chacun d'entre eux.

III - ETUDE MICROGRAPHIQUE

1 - Microscopie optique

Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à la pâte de diamant de 2 μm , puis attaqués à l'aide d'un réactif convenable. Le nital (4 cm³ d'acide nitrique dans 100 cm³ d'alcool éthylique) convient bien pour l'observation de la ferrite et des carbures. L'acide chromique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique attaque sélectivement l'austénite et révèle bien la martensite. Nous avons utilisé parfois la lumière polarisée.

Les micrographies de la planche I (a à h), effectuées au grossissement X 750, montrent l'évolution de la structure obtenue par trempe à la fin de la première étape lors de maintiens isothermes de 460 à 250°C. La micrographie (a) présente la structure obtenue après un maintien de 60 mn à 460°C. Il s'agit d'un produit caractéristique du domaine perlitique inférieur. A plus fort grossissement, on y discerne une structure extrêmement fine de ferrite et de carbures, appelée parfois troostite. Aucune trace de décomposition bainitique n'a été décelée dans des échantillons trempés au dessus de 460°C.

A 450°C, la structure change subitement d'aspect ; La micrographie *b* montre qu'un maintien de 45 minutes à cette température produit une structure plus ou moins aciculaire de ferrite qu'entoure l'austénite non décomposée. Une observation attentive des aiguilles ferritiques laisse deviner des petites cellules très rapprochées.

Ce caractère devient plus marqué après maintien isotherme de 45 minutes à 410°C, comme nous le montre la micrographie *c*. On y décèle sans peine les aiguilles ferritiques constituées de petites cellules ovoïdes.

Les autres micrographies *d* à *g*, montrent la bainite formée aux températures de 390, 370, 350 et 320°C. La structure devient de plus en plus fine lorsque la température diminue. La quantité d'austénite baisse progressivement avec la température. On peut encore y voir ou au moins deviner la forme aciculaire de la ferrite ; par contre, la faible résolution du microscope optique ne permet plus d'y déceler les cellules pour les températures de 350 et 320°C. Enfin, la photographie *h* présente l'aspect de la bainite lorsque la transformation se fait à 250°C. L'extrême finesse de la structure nécessite l'emploi du microscope électronique.

2 - Microscopie électronique et diffraction des électrons

L'observation des échantillons au microscope électronique associée à la diffraction des électrons nous permet de reconnaître les structures, d'identifier les phases et de mettre en évidence l'existence de précipités très fins. Nous n'avons utilisé que des lames minces. L'électrolyte comporte 40 % d'acide perchlorique dans l'éther monobutylique de l'éthylène glycol. La tension du bain électrolytique a été fixée à 18 volts et la température à 2°C.

Nous nous limiterons ici aux observations que nous avons effectuées pour suivre l'évolution de la structure bainitique en fonction de la température de transformation. D'autres observations, ayant pour but d'éclaircir certains problèmes inhérents à la cinétique, seront examinées plus loin.

Comme nous l'avons remarqué par microscopie optique, la structure évolue de façon continue avec l'abaissement de température. Elle devient de plus en plus fine et son caractère aciculaire s'accroît. On observe toujours des chapelets de cellules ovoïdes.

La planche II présente les micrographies de la bainite formée à 420°C et le cliché de diffraction qui les accompagne. Elles ressemblent beaucoup à celles du travail de Schissler (38). Ferrite et austénite sont les seuls constituants ; aucun carbure n'est présent aussi bien dans la ferrite que dans l'austénite ou à leur interface (a).

Les cellules ferritiques, en clair sur les micrographies, sont volumineuses et leurs extrémités sont fines. Contigues, elles possèdent une direction commune. Elles présentent une morphologie générale d'aiguilles indentées que nous avons déjà notée en microscopie optique (*figure b*). L'intérieur de la ferrite révèle une très forte densité de dislocations enchevêtrées, mais aucune macle (*figure c*). L'austénite, en gris foncé sur les micrographies possède une densité de dislocations beaucoup plus faible (*figure b*). On y remarque souvent des fautes d'empilement et des macles. Les cellules ferritiques ne chevauchent jamais deux grains austénitiques (*figure d*). On remarque parfois dans l'austénite enrichie un peu de martensite (*figure b*). Il n'est pas possible que cette martensite se soit formée lors de la trempe à - 5°C, puisqu'aucune autre méthode n'en décèle à la fin de la première étape. Elle a dû apparaître lors de l'aminçissement électrolytique de l'échantillon. Le relâchement des contraintes dans l'austénite stabilisée provoquerait le cisaillement du réseau cristallin dans cette dernière (38, 44). L'interprétation des clichés de diffraction électronique conduit bien aux relations d'orientation de Nishiyama-Wassermann entre ferrite et austénite (*cliché e*) (38).

$$\begin{aligned}(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha} \\ [\bar{1}\bar{1}2]_{\gamma} // [0\bar{1}1]_{\alpha} \\ [1\bar{1}0]_{\gamma} // [100]_{\alpha}\end{aligned}$$

La planche III concerne la bainite formée à 340°C. L'aspect global (*cliché a*) montre des aiguilles longues et fines de ferrite qui sont alignées parallèlement les unes aux autres dans l'austénite. Malgré la finesse de la structure, on distingue par endroit les unités ovoïdes qui constituent les aiguilles. L'austénite comporte de nombreuses dislocations et des macles aux endroits où elle est relativement massive. Aucune trace de carbures n'est décelable ni par observation directe, ni par microdiffraction.

Le cliché b présente un autre endroit de la même lame mince. Les clichés en fond noir de Bragg ainsi que le cliché de microdiffraction permettent l'identification de toutes les phases en présence : ferrite et austénite maculée.

PLANCHE I

Micrographies optiques (Fe-0,9 %C - 3,85 % Si). Attaque au nital à 4 %. Austénitisation à 1130°C suivie d'un maintien isotherme.



a) 60 mn à 460°C. Domaine perlitique inférieur.



b) 45 mn à 450°C.



c) 45 mn à 410°C.



d) 45 mn à 390°C.

PLANCHE I



e) 45 mn à 370°C.



f) 45 mn à 350°C.



g) 45 mn à 320°C.



h) 60 mn à 350°C.

PLANCHE II

Micrographies électroniques. Structure obtenue à la fin de la première étape de la réaction bainitique à 420°C.



a) Aspect global de la structure : ferrite(en blanc) + austénite (en gris foncé).

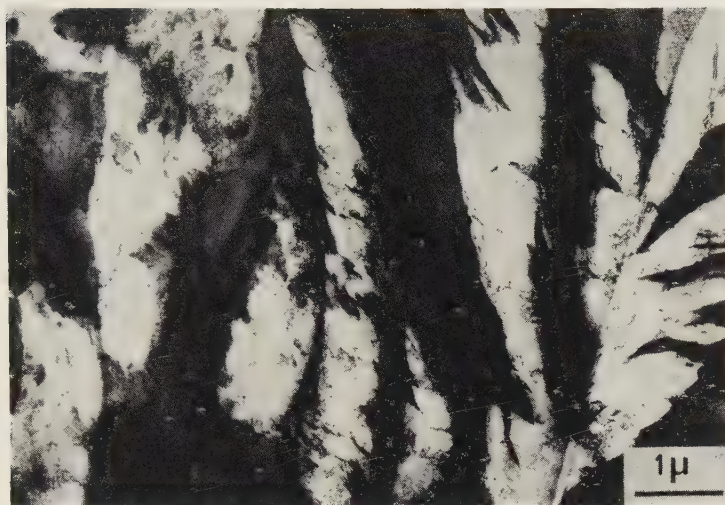


b) Aspect indenté des aiguilles ferritiques, constituées de petites cellules. L'austénite présente quelques dislocations.

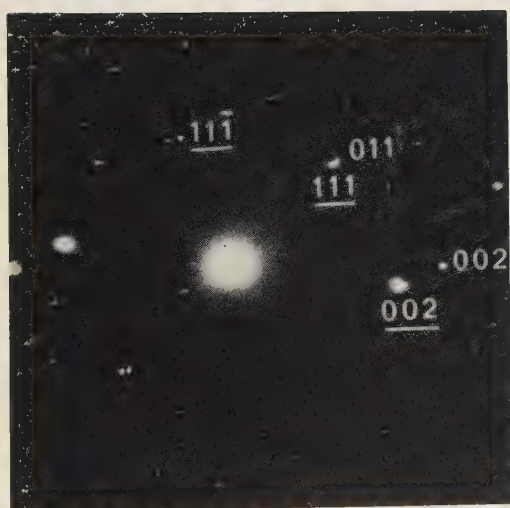


c) Réseau de dislocations dans la ferrite.

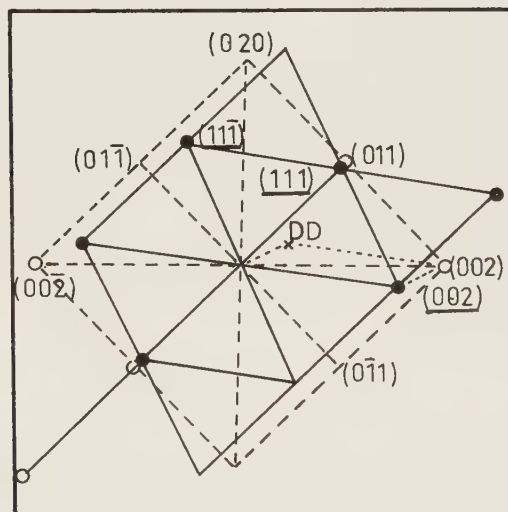
PLANCHE II



d) Aspect de la structure austénite-ferritique à un joint de grain de l'austénite-mère (à droite).



● $hkl \gamma$
○ $hkl \alpha$



e) Cliché de diffraction électronique à orientation remarquable (N - W)

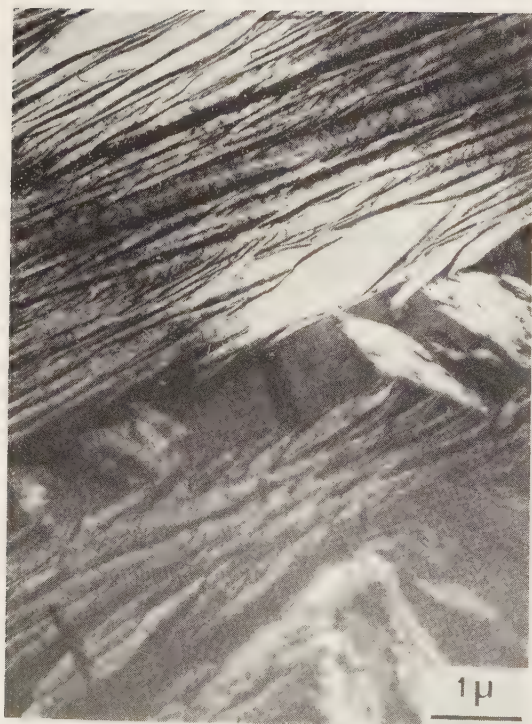
$$\begin{aligned} (\bar{1}\bar{1}0)_\gamma & // (100)_\alpha \\ [111]_\gamma & // [011]_\alpha \end{aligned}$$

PLANCHE III

Micrographies électroniques. Structure obtenue à la fin de la première étape de la réaction bainitique à 340°C.



a) Aspect global de la structure. Ferrite (en blanc) + austénite (en gris) comportant des macles.



b) Aspect global de la structure en fond clair.



c) Même que b, en fond noir de Bragg à partir de la tache (121) de la ferrite.



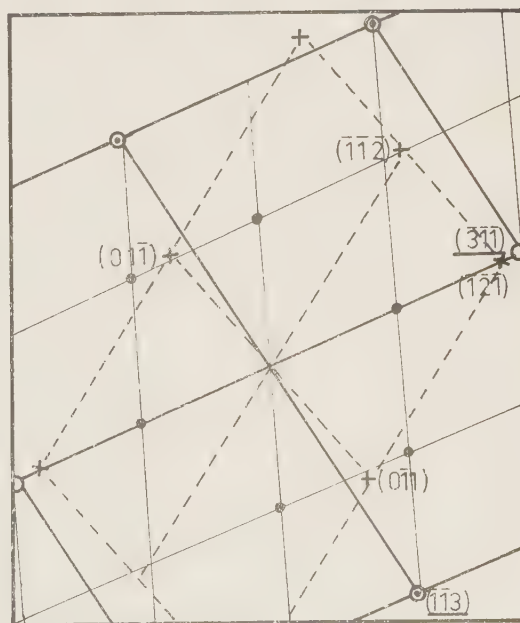
d) Même que b, en fond noir de Bragg à partir de la tache $(1\bar{1}3)$ commune à l'austénite-mère et à la γ macle.



e) Même que b, en fond noir de Bragg sur la macle de l'austénite.



○ $hkl \gamma$
 × $hkl \alpha$
 ● macle γ



f) Cliché de diffraction électronique associé aux micrographies b, c, d et e. Relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann.

Austénite mère : axe de zone $[2\bar{5}\bar{1}]_{\gamma}$

Ferrite : axe de zone $[3\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$

Macle de l'austénite : axe γ de zone $[0\bar{1}1]_{\text{macle}}$

Les trois coupes ne sont pas rigoureusement parallèles.

PLANCHE IV

Micrographies électroniques. Structure obtenue après maintien isotherme de 60 mn à 280°C.



(a)



(b)

Aspect global de la structure : Ferrite (en blanc) + austénite (en gris). On devine l'existence de carbures fins aux interfaces austénite - ferrite.



- carbure

Relation d'orientation de Nishiyama - Wassermann

Arx de zone austénite : $[1\bar{2}1]$

Axe de zone ferrite : $[3\bar{1}1]_{\alpha}$

Le cliché de diffraction f ne permet pas de déduire de façon rigoureuse les relations d'orientation qui sont toujours celles de Nishiyama-Wassermann comme nous l'avons conclu de l'examen d'autres clichés. En effet, l'extrême finesse de la structure et les légères désorientations qui proviennent des contraintes ne permettent pas d'obtenir des clichés complets. On remarque d'ailleurs sur les clichés en fond noir que ferrite ou austénite ne diffractent qu'en certains endroits.

La planche IV montre l'aspect de la bainite formée à 280°C. *Les micrographies a* des trois planches sont effectuées au même grossissement en vue de les comparer. Les clichés de diffraction présentent près du centre des taches qui marquent l'apparition d'une phase nouvelle. Un examen attentif aux très forts grossissements laisse deviner de fins carbures à l'interface ferrite-austénite. La séquence des clichés (b, c, d, e,) en fond clair et en fond noir associés au cliché de diffraction permet de reconnaître les phases en présence. Nous n'avons obtenu aucun cliché de microdiffraction complet des carbures, en raison de leur finesse. Néanmoins, les distances calculées sur certains clichés excluent la cémentite et le carbure ϵ . Le voisinage des températures de Curie nous conduit à penser qu'il s'agit du même carbure que celui qui précipite pendant la deuxième étape de la transformation bainitique à des températures plus élevées.

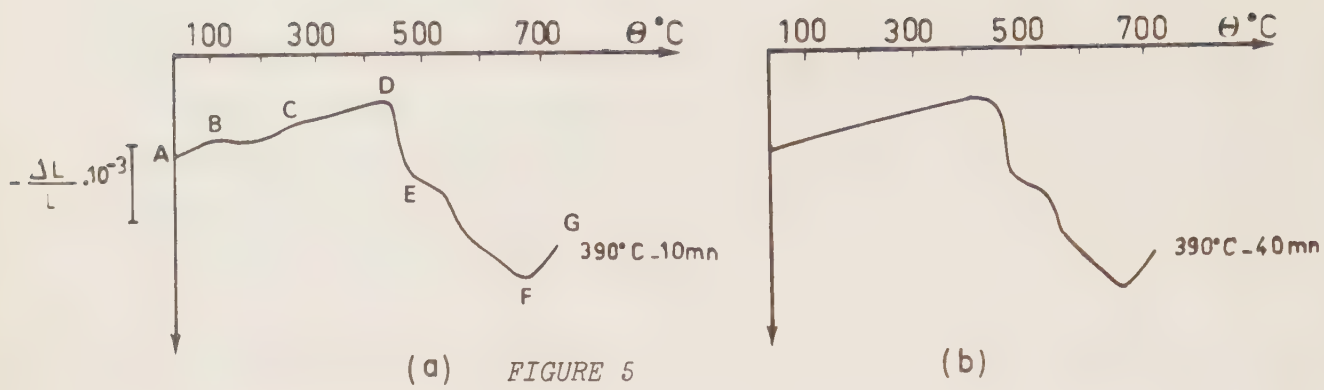
La microscopie électronique montre bien que la morphologie de la bainite Fe-C à 4 % de silicium présente les mêmes caractéristiques dans le domaine de températures de 300 à 450°C. Tout n'est affaire que de taille des phases constituantes. Au-dessous de 300°C apparaissent des carbures aux interfaces ferrite-austénite.

IV - METHODES DE CARACTERISATION DES PHASES

1 - Dilatométrie différentielle en température croissante

L'analyse différentielle au dilatomètre de Chévenard avec étalon de Pyros permet d'identifier les phases lors du chauffage des éprouvettes à une vitesse de 300°C/heure soit par leur coefficient de dilatation, soit par leur décomposition qui s'accompagne d'une variation de volume.

Ainsi, *la figure 5* représente les dilatométries obtenues sur des éprouvettes ayant subi la transformation bainitique à 390°C, l'une pendant 10 minutes et l'autre pendant 40 minutes. La partie AD correspond à la dilatation de l'agrégat



Dilatométries différentielles en température croissant à la vitesse de $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$, obtenues sur des éprouvettes ayant subi la transformation bainitique à 390°C pour une durée :

- a) de 10 mm (1ère étape non terminée)
- b) de 40 mm (Fin de la 1ère étape).

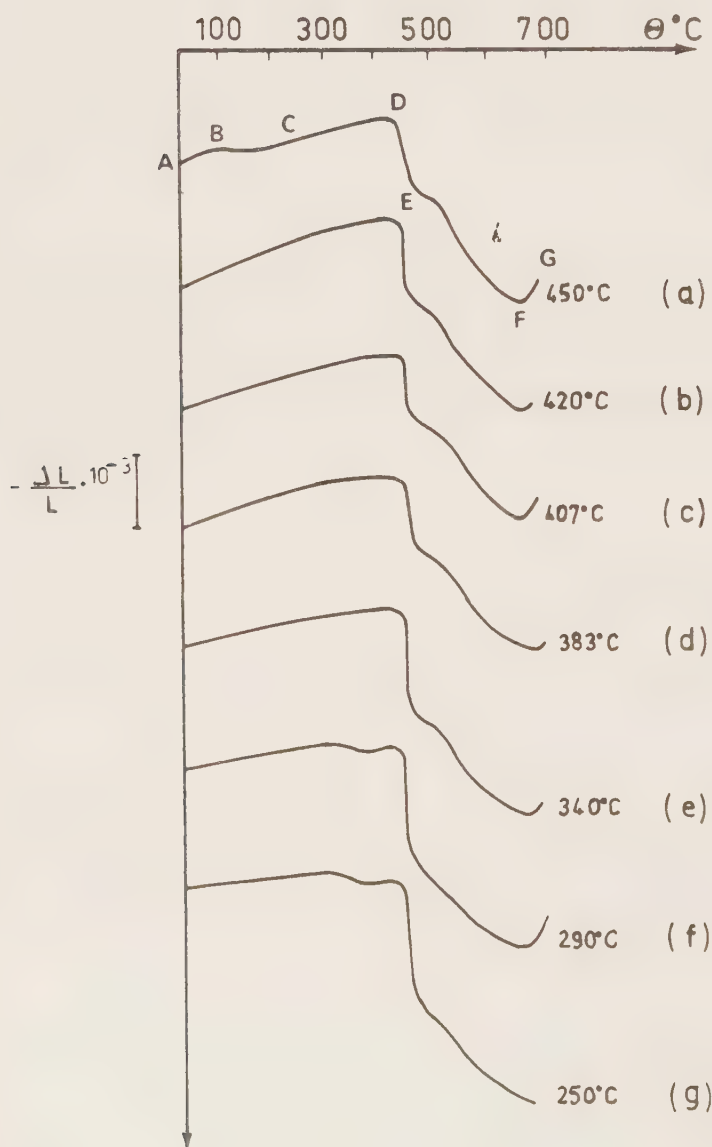


FIGURE 6

Dilatométries différentielles en température croissant à la vitesse de $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$, obtenues sur des éprouvettes ayant subi la transformation bainitique jusqu'à achèvement de la 1ère étape dans le domaine des températures $250 - 450^{\circ}\text{C}$.

austénito-ferritique. La pente positive est due au coefficient de dilatation élevé de l'austénite ($\sim 21 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Le fléchissement BC que présente la courbe a provient du revenu de la martensite qui se forme pendant la trempe d'arrêt de la transformation bainitique. L'absence d'un tel fléchissement sur la courbe b est la preuve formelle qu'après 40 minutes de maintien isotherme à 390°C , l'austénite est stable vis à vis de la trempe martensitique à -50°C . Ceci signifie que la température M_s de cette austénite est inférieure à -5°C , ce qui suggère un enrichissement important de l'austénite en carbone.

Au point D, une forte contraction marque le début de la décomposition de l'austénite en ferrite et carbures qui eux-mêmes se transforment à leur tour en cémentite à partir du point E. Au delà du point F une forte dilatation témoigne de la graphitisation de l'alliage.

La figure 6 représente une série de dilatométries effectuées sur des éprouvettes qui ont subi une transformation bainitique à différentes températures jusqu'à l'achèvement de la première étape, c'est à dire avant la précipitation de carbures dans l'austénite. On remarque en particulier la présence de martensite sur la courbe dilatométrique a ; ceci prouve que l'austénite n'est pas entièrement stabilisée vis à vis de la trempe d'arrêt si la réaction a lieu à la température de 450°C . Ce fait suggère que la teneur en carbone de l'austénite diminue lorsque la température de maintien bainitique augmente. Sur les autres courbes b à g, la pente du segment AD diminue avec la température ; ceci est lié à la diminution de la quantité d'austénite bainitique. Par ailleurs, la décomposition de cette austénite en ferrite et carbures survient toujours à la même température, légèrement au dessus de 450°C , et s'accompagne d'une forte contraction qui provient du taux élevé en carbone de l'austénite. On remarque enfin une légère anomalie entre 330 et 420°C , sur les courbes dilatométriques f et g qui correspondent respectivement aux températures de maintien de 290 et 250°C . Ce phénomène ne s'observe pas pour les températures de réaction situées au dessus de 300°C . Nous attribuons cette anomalie à une transformation liée aux carbures que nous avons mis en évidence par microscopie électronique précisément au dessous de 300°C . Afin de nous assurer de cette interprétation, nous avons réalisé l'expérience suivante : en dilatométrie, nous arrêtons la montée en température lorsque celle-ci atteint 430°C , c'est à dire avant que toute autre transformation ne survienne dans l'éprouvette, et, après refroidissement à l'ambiante, nous effectuons une seconde dilatométrie complète sur la même éprouvette. Nous vérifions alors que la même anomalie existe sur les deux courbes dilatométriques. Ceci signifie que la transformation observée est réversible. Nous l'attribuons à la transformation magnétique des carbures. Nous avons en outre vérifié par thermomagnétométrie (travail de J.P. Sénateur) que les carbures bainitiques extraits à la fin de la

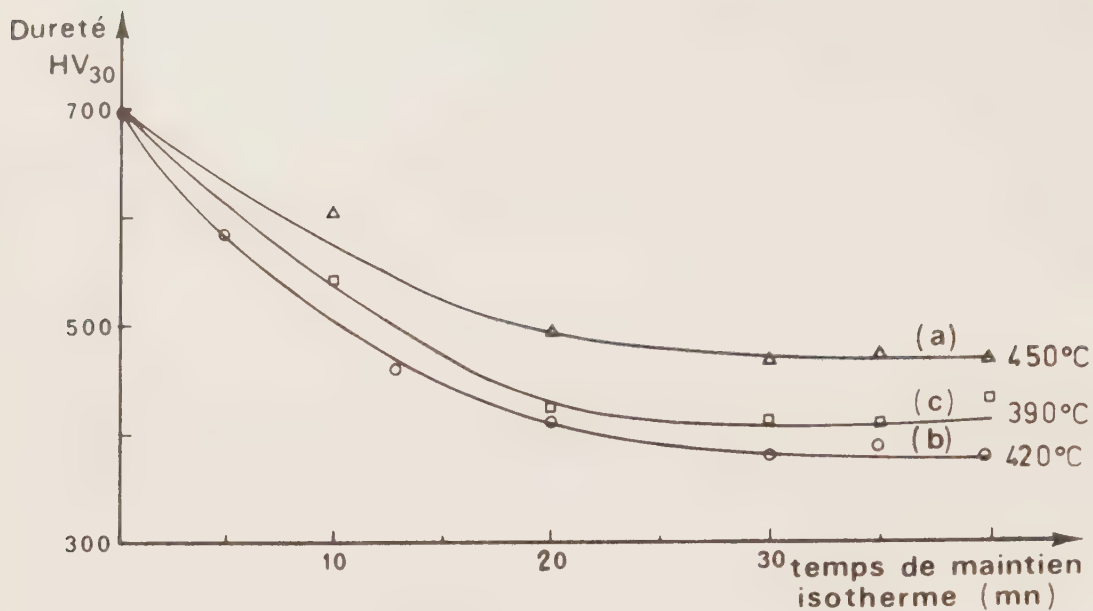


FIGURE 7

Evolution de la dureté Vickers sous charge de 30 Kgf en fonction du temps de maintien isotherme pour les températures de 450, 420 et 390°C.

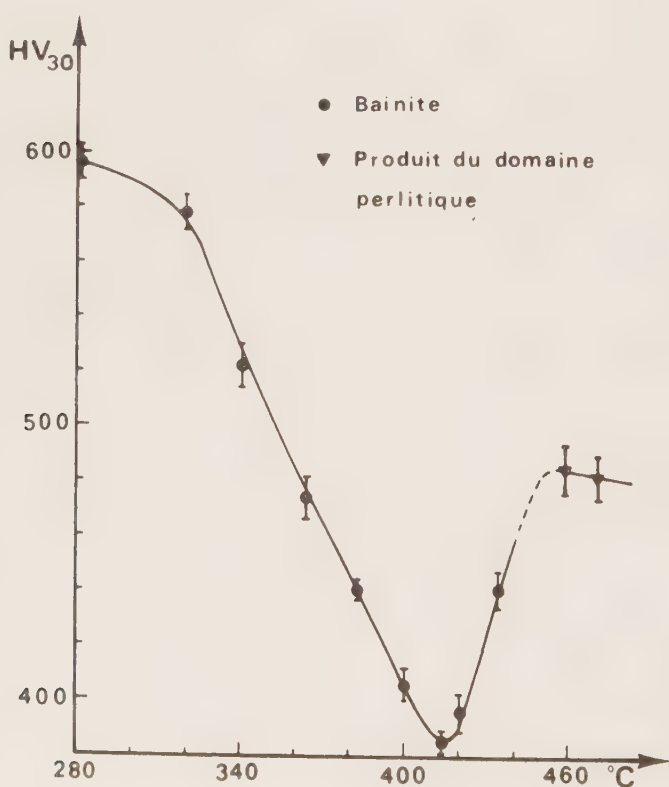


FIGURE 8

Evolution de la dureté HV_{30} à la fin de la 1ère étape de la réaction bainitique en fonction de la température du maintien isotherme.

deuxième étape à 420°C ont une température de Curie voisine de 400°C et que la transformation magnétique est très étalée. Aussi pensons-nous avoir affaire aux mêmes carbures. J. Pomey (32) avait, de son côté, trouvé un point de Curie variant entre 370 et 390°C pour les carbures bainitiques d'alliages voisins.

2 - Mesures de dureté

L'évolution de la dureté, par essai Vickers sous charge de 30 kgf, en fonction du temps au cours de la première étape de la réaction bainitique est présentée (*figure 7*) pour les températures de 450, 420 et 390°C. La dureté diminue lorsque la réaction avance pour atteindre un palier au bout d'un temps de l'ordre de 25 à 30 minutes. La précipitation des carbures qui caractérise la seconde étape de la réaction bainitique survient beaucoup plus tard et seulement pour des températures supérieures à 400°C. Nous n'avons pas particulièrement étudié l'évolution de la deuxième étape dont l'intérêt sort du thème principal que nous nous sommes fixé ; la dureté que nous avons relevée sur un seul échantillon, trempé après 3 jours de maintien à 420°C, c'est à dire après décomposition complète de l'austénite en ferrite et carbures, est de 435 HV₃₀.

La *figure 8* présente les valeurs que prend la dureté à la fin de la première étape dans un large domaine de températures. Elle augmente lorsque la température diminue pour atteindre des valeurs très proches de celles qu'on obtient par trempe directe de l'échantillon dans l'eau. On remarque par ailleurs que l'accroissement de dureté lorsque la température diminue s'infléchit nettement pour les températures inférieures à 310°C. Ceci est lié au changement de mécanisme de la transformation bainitique aux plus basses températures, tant au niveau de la morphologie qu'à celui des constituants (apparition du carbure d'interface γ/α).

Le minimum de la courbe de dureté, situé vers 420°C, est lié à la limite supérieure de température où la réaction bainitique mène à la stabilisation complète de l'austénite vis à vis de la trempe d'arrêt. Au delà de cette température la trempe de l'échantillon après la fin de la première étape permet une transformation martensitique partielle qui se traduit par une augmentation de la dureté. Ces résultats recourent ceux de dilatométrie. Ils indiquent à nouveau que l'enrichissement de l'austénite en carbone est moins prononcé lorsque la température augmente.

3 - Radiocristallographie

Nous avons employé un goniomètre à compteur qui utilise la méthode par réflexion de Bragg-Brentano. Le faisceau de rayons X est monochromatisé à l'aide d'une lame de quartz courbe. L'anticathode est en cobalt. Les échantillons massifs sont des plaquettes polies comme pour l'observation au microscope métallographique.

Les clichés de diffraction que nous présentons sur *les figures 9 et 10*, ne sont que des extraits de ceux que nous avons effectués sur nos échantillons et qui couvrent habituellement la gamme de 15 à 55° en angle de Bragg.

Les seules phases présentes sont l'austénite et la ferrite provenant de la décomposition bainitique ainsi que la martensite qui se forme éventuellement par trempe à - 5°C dans l'eau salée. On peut déjà remarquer sur ces clichés l'enrichissement progressif de l'austénite qui se traduit par un déplacement de la raie $(111)_\gamma$ vers les petits angles. La quantité de martensite identifiée par la raie $\{011\}_\alpha$, diminue au fur et à mesure que la réaction avance. Elle disparaît complètement au bout de 30 minutes à 420°C, mais persiste toujours à 450°C. Nous avons décelé le même phénomène par dilatométrie différentielle et par mesure de dureté. La stabilisation de l'austénite n'est pas complète.

Pour les températures de maintien inférieures à 420°C, les résultats sont toujours analogues : la stabilisation de l'austénite est complète jusqu'aux températures les plus basses. Notons enfin que la radiocristallographie ne permet pas de déceler les fins carbures que nous avons mis en évidence par microdiffraction électronique lors des réactions bainitiques effectuées en dessous de 300°C.

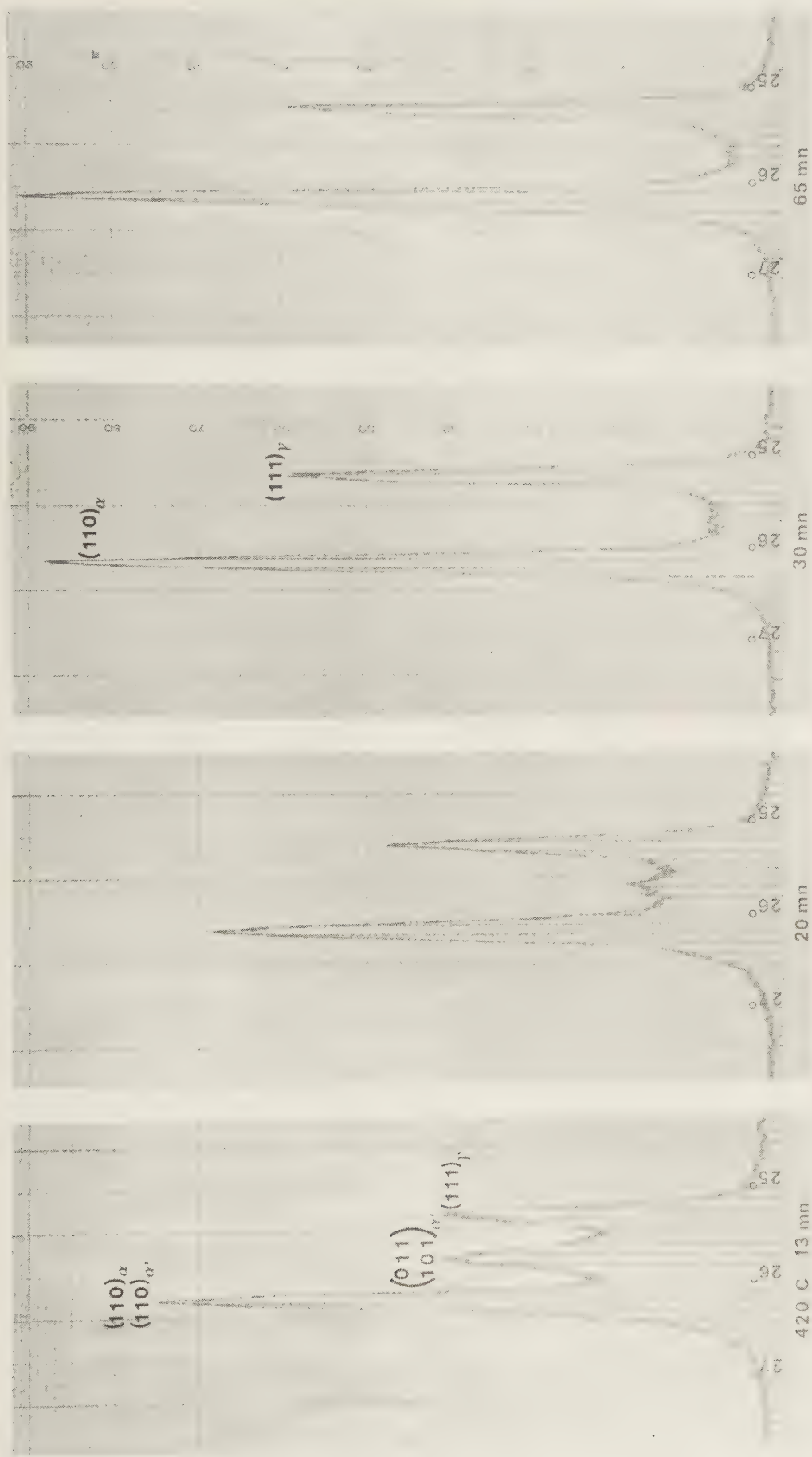


FIGURE 9

Diffraction des rayons X sur des échantillons ayant subi la réaction bainitique à 420°C pendant des temps croissants. La transformation est arrêtée par trempe dans l'eau salée à - 5°C.

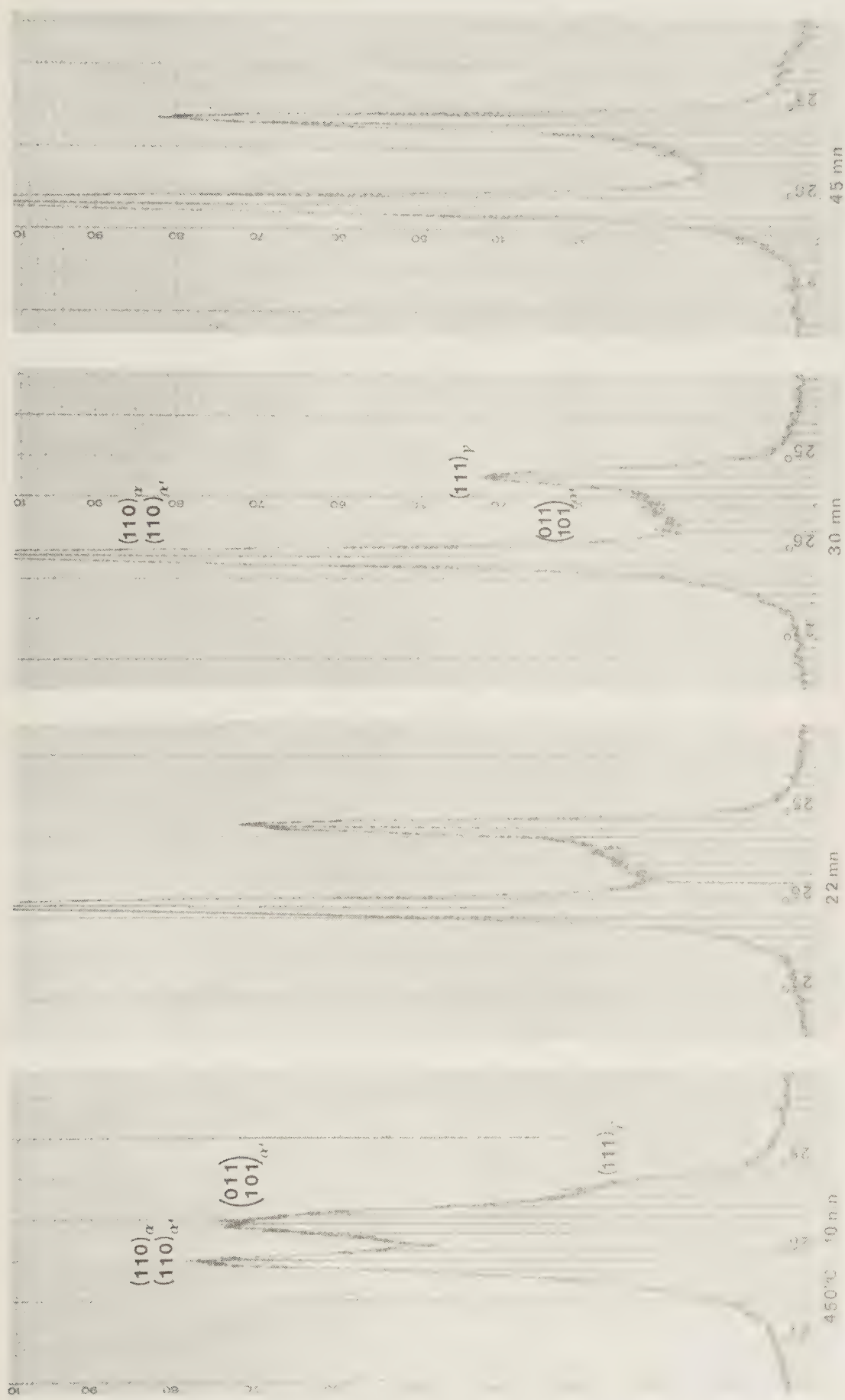


FIGURE 10

Diffraction des rayons X sur des échantillons ayant subi la réaction bainitique à 450°C pendant des temps croissants. La transformation est arrêtée par trempe dans l'eau salée à -5°C .

ETUDE DE LA PARTITION DU CARBONE EN FIN DE PREMIERE ETAPE

Lors de l'étude préliminaire, nous avons vérifié le fait que la matrice austénitique s'enrichit considérablement en carbone au cours de la première étape de la réaction à un point tel qu'elle puisse devenir stable vis à vis d'une trempe martensitique à la température ambiante. Il importe de connaître l'évolution de la teneur en carbone de l'austénite en fonction de la température car cette teneur a une signification thermodynamique profonde. La radiocristallographie s'impose d'elle-même à travers l'étude détaillée du paramètre cristallin de l'austénite. Par ailleurs un espoir s'est fait jour pour recouper par spectrométrie Mössbauer les informations alors obtenues. Esprit déçu, qui s'est métamorphosé le jour où nous avons pu atteindre l'influence du silicium sur la distribution des atomes de carbone dans l'austénite.

I - MESURE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU PARAMETRE DE L'AUSTENITE

1 - Evolution du paramètre en fonction de la durée de réaction et de sa température

Nous avons effectué des mesures précises du paramètre cristallin de l'austénite par diffraction des rayons X à la température ambiante. Les valeurs du paramètre sont déterminées à partir de la position de la raie $(311)_\gamma$. Nous utilisons le rayonnement $K\alpha$ du cobalt, auquel nous attribuons pour longueur d'onde la valeur moyenne $\frac{2\lambda_1 + \lambda_2}{3} = 1.7902 \text{ \AA}$, où λ_1 et λ_2 sont respectivement les longueurs d'onde des émissions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du doublet $K\alpha$. La position angulaire de la raie est déterminée par le milieu de sa largeur à mi-hauteur. Nous estimons l'incertitude sur le paramètre de l'austénite au millième d'Angström.

Les mesures ont été effectuées par séries et nous nous sommes assurés qu'au moins un échantillon était commun à deux séries différentes en vue de les comparer. Nous n'avons jamais trouvé de différence notable de paramètre d'une série à l'autre pour l'échantillon commun. La figure 11 illustre les résultats des me-

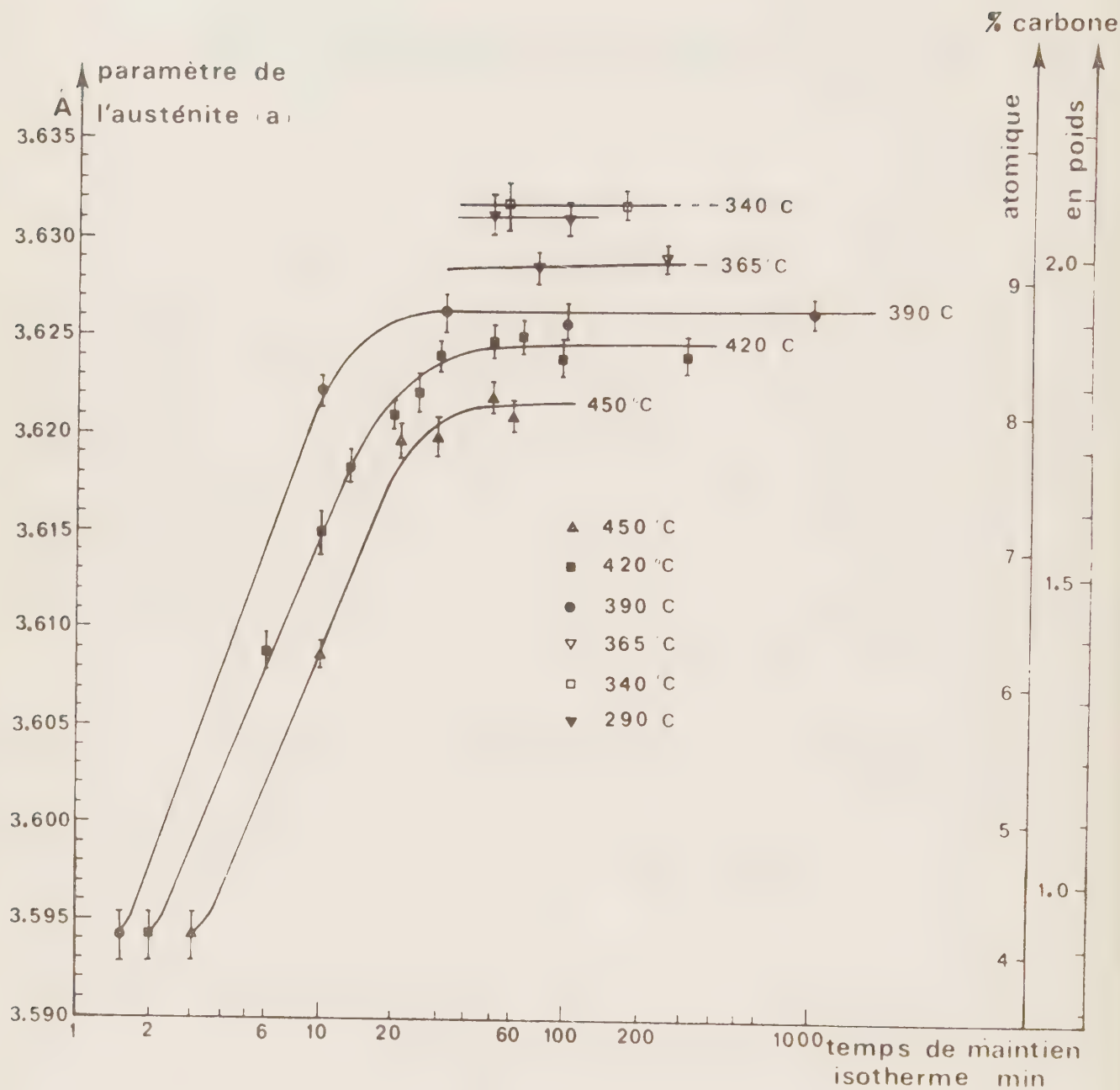


FIGURE 11

Evolution du paramètre de l'austénite évalué à partir de la raie (311) γ , en fonction de la durée et de la température du maintien isotherme. L'échelle de droite donne le taux de carbone dans l'austénite, évalué d'après la formule de Ruhl et Cohen (42), et pour un taux de Si égal à 3,85 % (7,5 % at.).

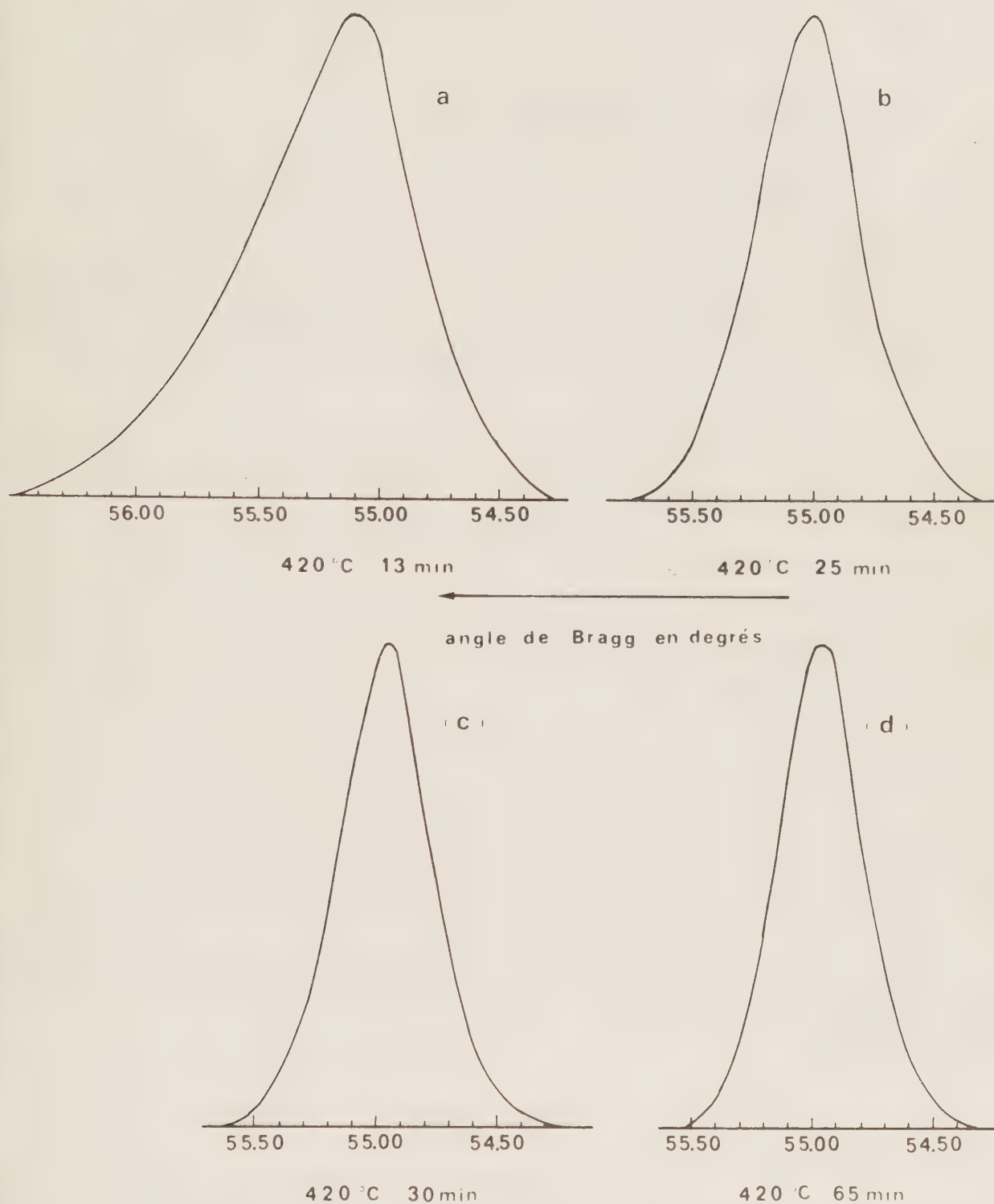


FIGURE 12

Exemple d'évolution du profil de la raie (311)_γ de l'austénite au cours de la réaction. La température de la réaction γ bainitique est ici 420°C.

sures pour les températures de 450, 420, 390, 365, 340 et 290°C. Nous remarquons que le paramètre croît rapidement au cours de la réaction bainitique pour atteindre une valeur maximale caractéristique de la température de transformation, valeur qui croît quand la température décroît.

2 - Evolution de la largeur de raie

La figure 12 présente un exemple de l'évolution du profil de la raie $(311)_\gamma$ de l'austénite au cours de la réaction. Pour mieux mettre en évidence la variation de la largeur à mi-hauteur, nous avons normé toutes les raies. Nous remarquons que cette largeur diminue quand le taux d'avancement de la réaction augmente pour atteindre, ainsi que le paramètre, une valeur limite au bout d'un temps de maintien de l'ordre de 30 à 40 minutes (figure 13).

Nous pouvons rendre compte de ces variations de largeur en évoquant simplement les contraintes que provoque dans l'austénite la formation de martensite lors de la trempe d'arrêt de la réaction bainitique. Ces contraintes sont d'autant plus fortes que la quantité de martensite est plus grande, donc que le taux de bainite formée est plus petit. Pour les taux de transformation les plus faibles, on observe une dissymétrie de la raie vers les grands angles, qui disparaît progressivement pour les taux plus élevés (figure 12). Nous attribuons cette dissymétrie au fait que l'austénite n'est pas uniformément enrichie en carbone ; elle présente donc une gamme continue de paramètres cristallins. Les régions d'austénite qui sont proches des aiguilles ferritiques sont les plus riches, alors que les régions les plus éloignées peuvent encore comporter une composition voisine de celle de l'austénite originelle. Nous pensons que la dissymétrie de raie inhérente au fait que notre source de rayons X n'est pas parfaitement monochromatique est négligeable au vu de la dissymétrie expérimentale que nous obtenons. De plus, cette dissymétrie persisterait pour le traitement thermique à basse température, alors que la largeur de raie est encore très importante ($\sim 0,6$ à $0,8^\circ$).

3 - Evaluation de la teneur en carbone de l'austénite

La présence d'un interstitiel dans le réseau cubique à faces centrées de l'austénite provoque une distorsion locale qui se traduit globalement par une augmentation du paramètre cristallin, aisément mesurée par rayons X.

Plusieurs formules expérimentales ont été proposées dans les alliages binaires fer-carbone. Elles sont toutes de la forme $a = a_0 + bX_p$, où a est le paramètre de l'austénite, X_p le pourcentage en poids de carbone et a_0 le paramètre de l'austénite non alliée. Ces formules sont exprimées en Angströms :

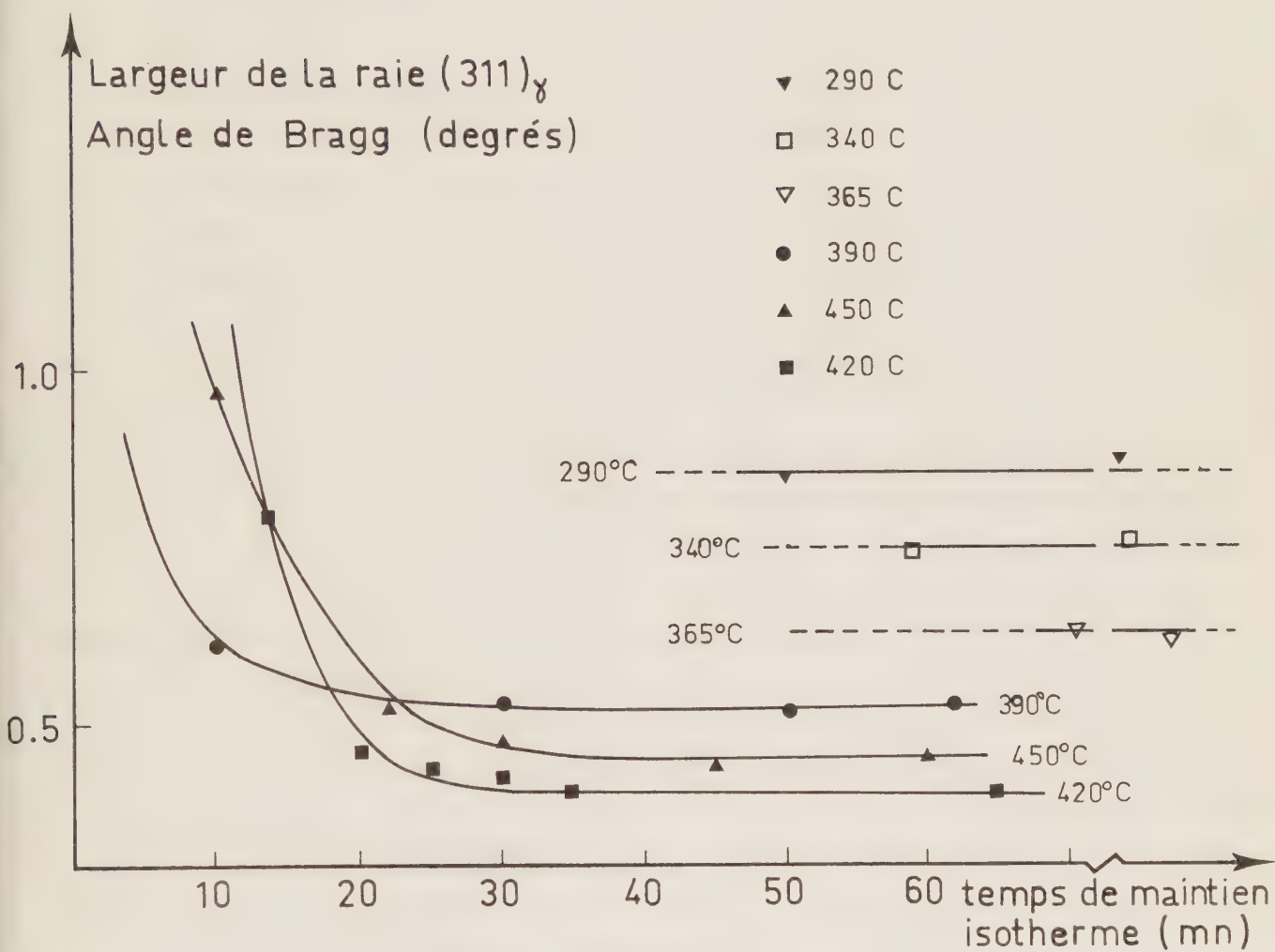


FIGURE 13

Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (311) $_{\gamma}$ pour différentes températures de la réaction, en fonction du temps de maintien isotherme.

(1) $a = 3.555 + 0.044 X_p$	Roberts (45)
(2) $a = 3.573 + 0.033 X_p$	Zwell (46)
(3) $a = 3.561 + 0.039 X_p$	Imai (47)
(4) $a = 3.572 + 0.033 X_p$	Ruhl-Cohen (42)
(5) $a = 3.539 + 0.048 X_p$	Closset-Pianelli (48)

Nous admettons que si l'austénite contient un ou plusieurs éléments de substitution leur influence modifie le seul paramètre a_0 de l'austénite sans carbone d'une quantité qui est proportionnelle à la teneur en éléments substitutionnels, au moins pour des teneurs relativement faibles (42).

Il est en outre nécessaire d'exprimer les formules précédentes en fraction atomique de carbone, c'est à dire le rapport du nombre d'atomes de carbone sur le nombre de sites cristallins disponibles. En effet, le pourcentage en poids dépend non seulement du nombre d'atomes de carbone mais aussi de la masse atomique moyenne de l'alliage. Or celle-ci est fortement tributaire de la quantité et de la masse atomique de l'élément substitutionnel, alors que la fraction atomique leur est insensible. La conversion que nous utilisons entre pourcentage en poids X_p et fraction atomique X_{at} est $X_p \approx 20.8 X_{at}$. Cette relation linéaire approche à 1 % près sur le domaine $0.05 \leq X_{at} \leq 0.10$ la relation exacte : $X_p = 100 \frac{12 X_{at}}{12 X_{at} + 55}$ en prenant respectivement pour masses atomiques de carbone et de fer 12 et 55.85.

La question se pose maintenant de savoir si la teneur en silicium reste constante dans l'austénite au cours de la réaction bainitique. Nous verrons plus loin les preuves expérimentales qui permettent de penser qu'une partition de silicium intervient. Nous sommes en mesure d'effectuer les calculs de correction dans l'hypothèse de non-partition, sachant que le silicium provoque par pourcent pondéral une contraction de 0.00157 Å (42). Pour la composition de notre alliage (3,85 % Si), cette correction est de 0.0060 Å que nous ajoutons au paramètre expérimental afin de nous placer sur la courbe de l'alliage binaire à même teneur en carbone.

Les résultats dépendent évidemment du choix de la formule utilisée (1 à 5). Pour connaître celle qui convient mieux dans notre cas, nous avons trempé un échantillon directement dans l'eau à - 5°C et avons mesuré le paramètre cristallin de l'austénite résiduelle. Le paramètre, égal à 3.594 Å, permet de considérer que les formules de Ruhl-Cohen (42) et de Zwell (46) fournissent les résultats les plus proches de ceux que l'on obtient par voie chimique (cf. tableau 1). Ainsi, pour 0,90 %C annoncé par l'analyse chimique, la formule de Ruhl et Cohen prévoit également 0,90 % C et celle de Zwell 0,87 % C.

TABLEAU 1

Comparaison des résultats du dosage du carbone par analyse chimique et par radiocristallographie en utilisant les formules (1) à (5).

Méthode	% C en poids
Analyse chimique	0,90
Radiocristallographie	
1 - Roberts (45)	1.08
2 - Zwell (46)	<u>0.87</u>
3 - Imai (47)	1.06
4 - Ruhl-Cohen (42)	<u>0.90</u>
5 - Closset-Pianelli (48)	1.34

L'échelle des fractions atomiques ou des pourcentages en poids du carbone de la *figure 11* a donc été tracée à partir de la formule de Ruhl et Cohen. La teneur en carbone passe dans l'austénite d'une valeur initiale de 0,90 % à une valeur de saturation qui varie de 1,75 à 2,07 % quand la température de réaction baisse de 450 à 290°C. Le *tableau 2* résume ces résultats.

TABLEAU 2

Teneur de l'austénite en carbone à la fin de la 1ère étape, pour différentes températures de réaction, dans l'hypothèse de non-ségrégation du Si.

Température de réaction	Fraction atomique du carbone X_{at} %	Pourcentage en poids X_p
450	8.00	1.75
420	8.55	1.87
390	8.75	1.91
365	9.11	1.99
340	9.58	2.09
290	9.48	2.07

Il est pratiquement impossible de faire une correction appropriée dans l'hypothèse où il y a partition du silicium au cours de la réaction bainitique. En effet, une détermination précise de la teneur en silicium dans l'austénite est impensable. Nous pouvons par contre évaluer l'erreur systématique maximale que nous commettons. Nous verrons que la fraction atomique de silicium est au plus égale à 10 % si celle de l'alliage est en moyenne 7,5 % (3,85 % en poids). Ceci correspond à une sous-évaluation de la correction du paramètre de 0.002 Å qui en terme de fraction atomique en carbone correspond à 0,34 % pour des teneurs comprises entre 7 et 9 %.

II - SPECTROMETRIE MOSSBAUER

1 - Rappel de la méthode-Appareillage

Une radiation électromagnétique qui est émise lors d'une transition d'un état nucléaire excité à l'état fondamental se trouve absorbée de façon résonnante par un système identique, à la seule condition que les processus d'émission et d'absorption se fassent sans recul des noyaux. Ceci se réalise pour une fraction f (coefficient de Lamb-Mössbauer) des noyaux liés à un réseau cristallin. Une très bonne résolution de la structure hyperfine des niveaux énergétiques du noyau qui traduit l'influence de l'environnement est obtenue grâce à la très faible largeur des raies de transitions sans recul (10^{-8} eV). Il suffit alors de moduler l'énergie du photon γ par effet Doppler en déplaçant l'un par rapport à l'autre la source et l'échantillon ; l'énergie de modulation est d'ailleurs directement proportionnelle à la vitesse relative de déplacement exprimée en mm/s.

Les environnements des noyaux résonnants se caractérisent par la position des lignes spectrales livrant ainsi les paramètres hyperfins : déplacement isomérique, effet quadrupolaire et effet Zeeman nucléaire. Ne voulant substituer ce paragraphe à d'excellents ouvrages sur l'effet Mössbauer (49, 50, 51, 52) nous ne décrirons que de façon qualitative l'origine physique de ces différents paramètres.

L'interaction électrostatique qui naît entre le noyau que l'on suppose sphérique et la densité des électrons diffère dans l'état excité et dans l'état fondamental puisque le rayon du noyau change d'un état à l'autre. Le déplacement

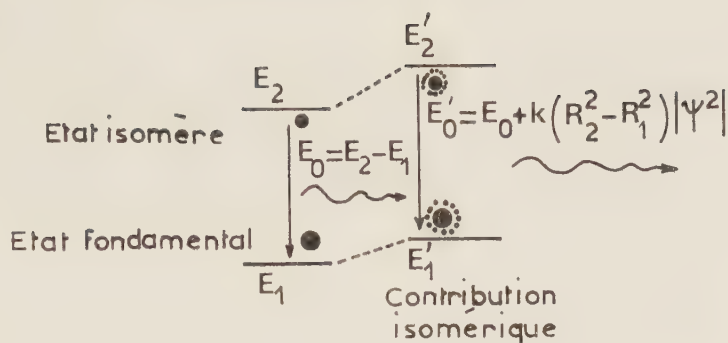


FIGURE 14

Le déplacement isomérique : interaction entre la charge du noyau et celle du nuage électronique mesurée par la densité électronique $|\psi^2|$ au noyau.

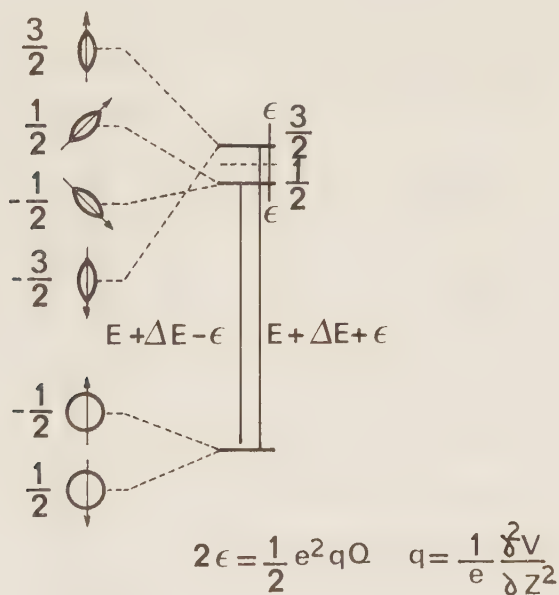


FIGURE 15

L'effet quadrupolaire : levée de dégénérescence partielle.

Q = moment quadrupolaire du noyau

$\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$: gradient du champ électrique.

isomérique signale donc tout changement de la densité électronique $\underline{s}$ au noyau, qu'elle provienne d'une diminution directe de la densité $\underline{s}$ ou de l'effet d'écran des charges vues par les électrons $\underline{s}$ dû aux autres couches et en particulier la couche d (*figure 14*).

Le moment quadrupolaire η , quant à lui, est associé au défaut de sphéricité du noyau. Couplé au gradient de champ électrique $\vec{\nabla}E$ dont les 9 composantes sont les dérivées secondes du potentiel électrique des charges avoisinantes, c'est à dire

$$\frac{\delta^2 V}{\delta x_i \delta x_j}$$

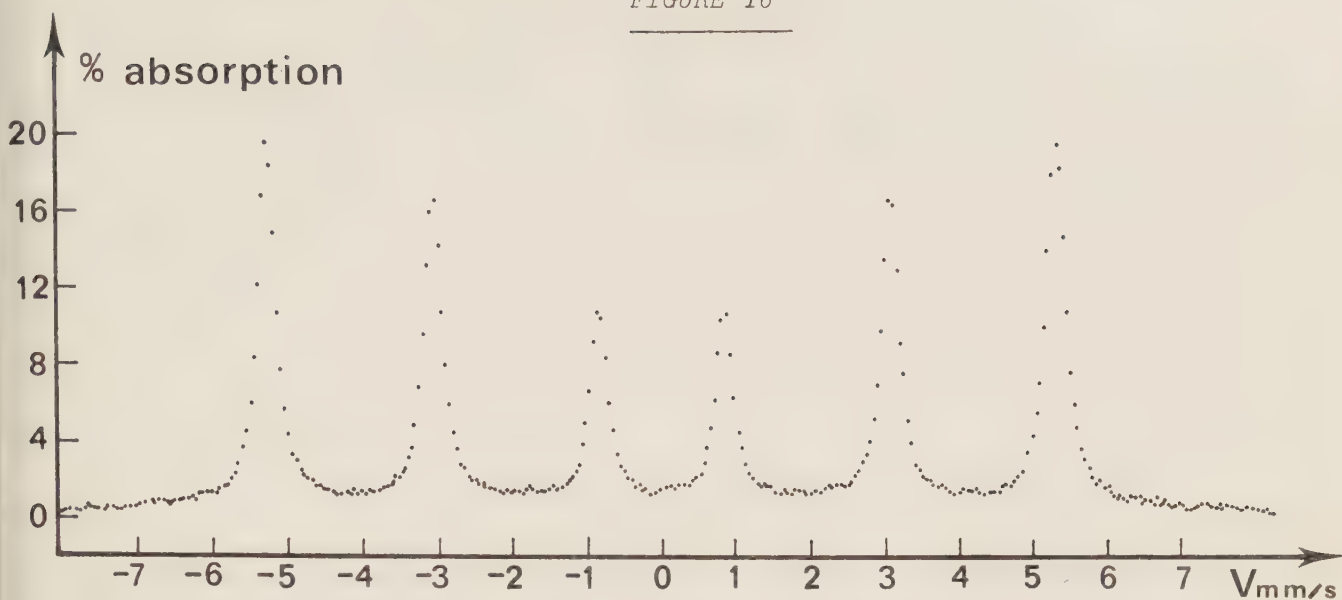
il donne lieu à une levée de dégénérescence partielle ϵ . L'effet quadrupolaire existe, en particulier, dans le cas du noyau résonnant ^{57}Fe , lorsque la symétrie cubique est rompue (*figure 15*).

L'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique $\vec{H}_1$ lève complètement la dégénérescence des niveaux nucléaires en $2I + 1$ sous-niveaux également espacés où I est le spin nucléaire. Les transitions doivent néanmoins obéir aux règles de sélection ce qui dans le cas du fer α donne le spectre à six pics de la *figure 16*. Sur cette même figure nous avons représenté la levée de dégénérescence des états de l'absorbeur, de spin $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$. Le champ interne varie en fonction de l'environnement électronique de sorte que nous avons à notre disposition un moyen pour caractériser les différentes classes d'atomes.

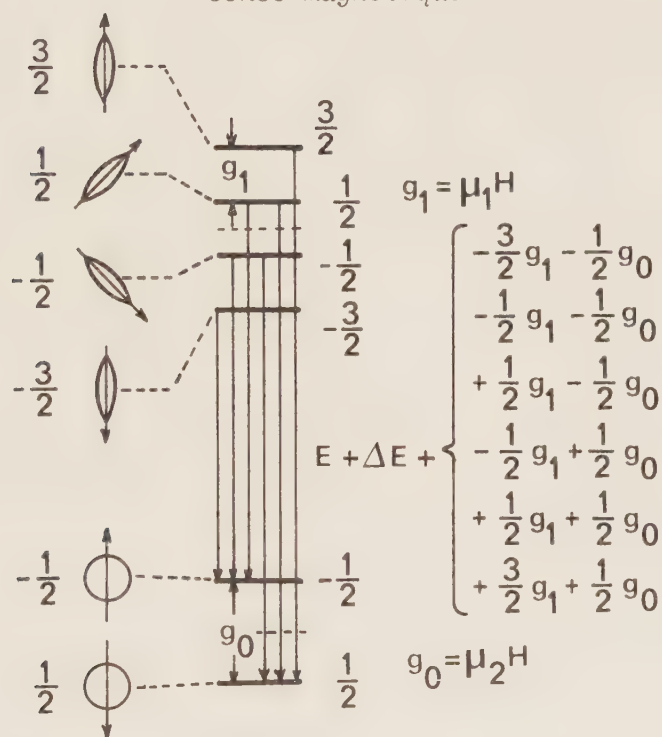
Nous remarquons que tous ces effets sont sensibles aux propriétés localisées au noyau résonnant ; ils ignorent les effets à longue distance. D'autres informations s'obtiennent grâce à l'intensité relative des pics constituant le spectre sur la distribution des environnements. Pratiquement, dans le cas d'échantillons suffisamment minces, on observe une proportionnalité entre les deux paramètres.

Les paramètres Mössbauer peuvent s'obtenir facilement à partir des positions spectrales des pics (V_i) lorsque la contribution magnétique est prépondérante, de sorte que nous pouvons considérer l'effet quadrupolaire comme une perturbation de l'Hamiltonien magnétique. Dans cette approximation, sont découplées les contributions magnétique et quadrupolaire. De plus, l'invariance de la trace de la matrice Hamiltonien entraîne l'égalité des déplacements quadrupolaires

FIGURE 16



(a) Spectre Mössbauer du fer pur montrant les six pics qui proviennent de la levée de dégénérescence magnétique.



(b) Effet Zeeman nucléaire : levée de dégénérescence totale telle qu'on la trouve dans le spectre du fer α

$\vec{\mu}$: moment magnétique nucléaire.

$\vec{H}$: champ interne hyperfin.

des états $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$ en valeur absolue, ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} V_I &= \Delta E - \frac{1}{2} g_o - \frac{3}{2} g_1 + \varepsilon \\ V_{II} &= \Delta E - \frac{1}{2} g_o - \frac{1}{2} g_1 - \varepsilon \\ V_{III} &= \Delta E - \frac{1}{2} g_o + \frac{1}{2} g_1 - \varepsilon \\ V_{IV} &= \Delta E + \frac{1}{2} g_o - \frac{1}{2} g_1 - \varepsilon \\ V_V &= \Delta E + \frac{1}{2} g_o + \frac{1}{2} g_1 - \varepsilon \\ V_{VI} &= \Delta E + \frac{1}{2} g_o + \frac{3}{2} g_1 + \varepsilon \end{aligned}$$

Les paramètres ont été définis *figures 14-16*.

Il est heureux que les groupes III et IV des transitions nucléaires ne soient pas nécessaires pour extraire les différents paramètres physiques, c'est-à-dire :

- Le déplacement isomérique :

$$\delta = \frac{1}{4} [V_I + V_{II} + V_V + V_{VI}]$$

- Le champ hyperfin

$$H_i \propto (g_o + 3g_1)$$

qui donne en utilisant les résultats de P.A.Flinn (53)

$$H_i = 31.15 (V_{VI} - V_I)$$

où H_i est en kilooersteds et les vitesses en mm/s.

- L'effet quadrupolaire

$$\varepsilon = \frac{1}{4} [(V_{VI} - V_V) - (V_{II} - V_I)]$$

Un spectre Mössbauer se décompose en somme de courbes de Lorentz de la forme :

$$f(V) = \sum_i \frac{a_i \Gamma_i^2}{(V - W_i)^2 + \Gamma_i^2}$$

où W_i et a_i sont respectivement la position et l'amplitude de chaque pic alors que Γ_i , leur demi-largeur, comporte à la fois la largeur naturelle de résonance et l'élargissement expérimental. Une méthode de moindres carrés, exploitée sur un ordinateur, permet d'obtenir les valeurs les plus probables de tous ces paramètres, en imposant l'égalité des aires aux pics des transitions nucléaires symétriques. Le programme de dépouillement des spectres fournit aussi la valeur de l'écart - type sur la position, l'intensité et la largeur des pics. Sur les figures que nous présentons, nous indiquons par des croix centrées aux positions (W_i , a_i) les écarts types de chaque paramètre.

Le tableau 3, indique l'information obtenue à partir de chaque caractéristique spectrale.

TABLEAU 3

STRUCTURE HYPERFINE	Déplacement de raie	Isomérique	Densité des électrons Valence $\langle \psi ^2 \rangle$
		Température	Vibrations du réseau $\langle V^2 \rangle$
	Levée de dégénérescence	Magnétique	Champ magnétique interne $\vec{H}_i$
		Quadrupolaire	Gradient de champ électrique $\vec{\nabla} E$
	Elargissement et changements de forme		Effets de relaxation, hétérogénéités, mauvaise résolution
INTENSITE	Totale		Facteur Debye-Waller $\langle X^2 \rangle$ du réseau, mouvements de diffusion
	Relative		Orientation de H_i sites non équivalents, anisotropie

Pour obtenir nos spectres nous avons utilisé un spectromètre ELRON à accélération constante, qui nécessite, pour mémoire, un analyseur multicanaux "Intertechnique SA 41".

La source, constituée par du ^{57}Co dissous dans une matrice de palladium, a une activité de 25 millicuries. La figure 17 représente un schéma de la désintégration nucléaire depuis la source de ^{57}Co jusqu'à l'état fondamental du ^{57}Fe . Par

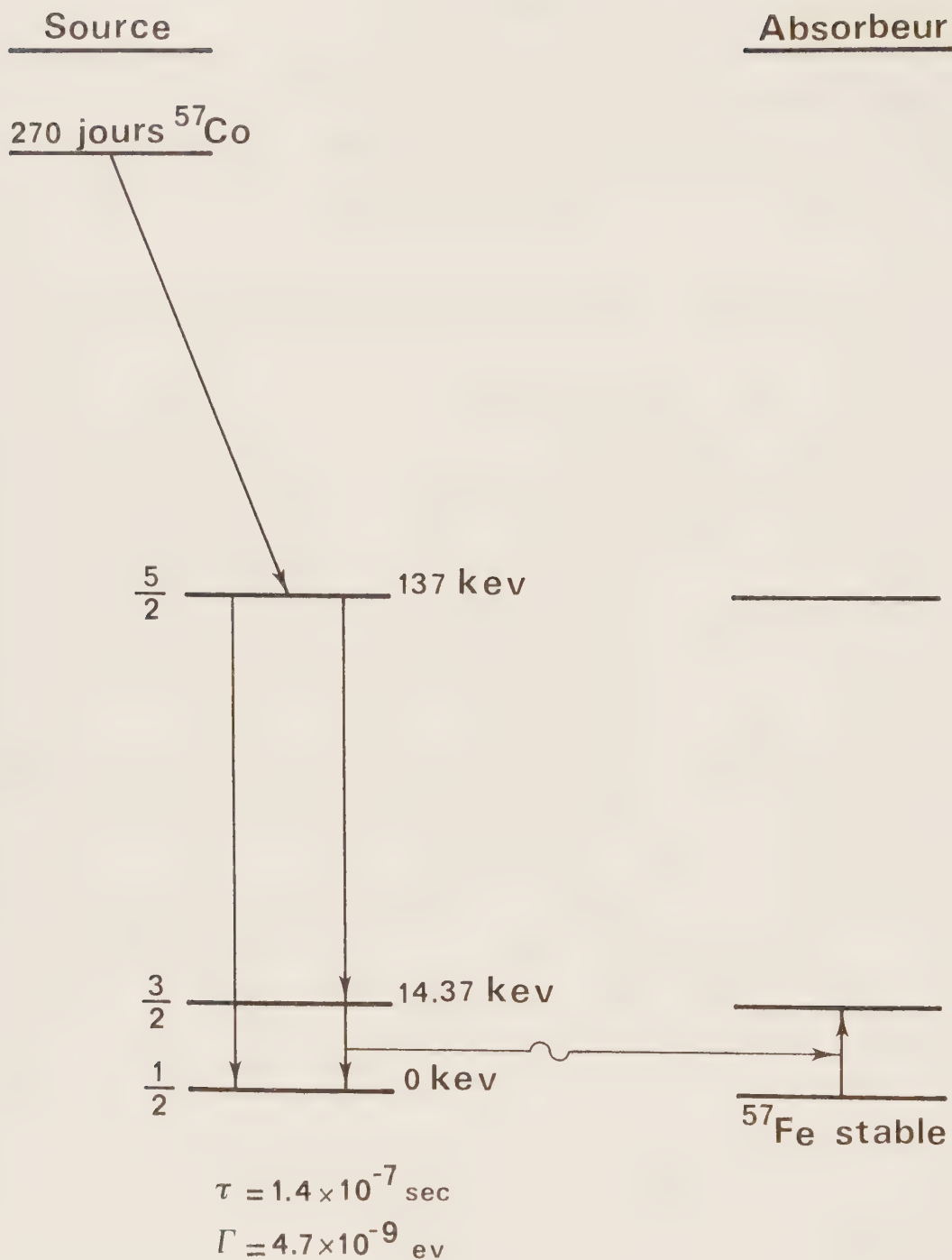


FIGURE 17

Schéma de désintégration du ^{57}Co en ^{57}Fe montrant la transition Mössbauer de 14.4 KeV.

capture électronique K, le ^{57}Co passe au niveau de spin $\frac{5}{2}$ du ^{57}Fe qui constitue un état très éphémère. Dans 9 % des cas, ce noyau excité retombe à l'état fondamental $\frac{1}{2}$ du ^{57}Fe en émettant un photon de 136.4 KeV ; dans les autres cas, on atteint le niveau $\frac{3}{2}$ du ^{57}Fe qui, lui-même instable, se désexcite en émettant le photon γ de 14.4 KeV. Cette dernière transition est celle qu'on utilise pour la spectrométrie Mössbauer du fer. La Largeur de la raie d'émission est $\Gamma = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$ ce qui correspond à une vitesse spectrométrique de 0.195 mm/S.

Les échantillons que nous avons utilisés sont des lames minces d'une épaisseur voisine de 35 μm , obtenues par amincissement mécanique. Les spectres sont étalonnés à l'aide d'une feuille de fer de 30 μm d'épaisseur, fournie par la New England Nuclear Corporation. La largeur expérimentale des raies de fer est de 0.25 mm/s. Dans cette étude, les déplacements isomériques sont calculés par rapport au centre du spectre du fer métallique à la température ambiante.

2 - Le dosage de l'austénite résiduelle en fin de première étape.

La spectrométrie Mössbauer permet en principe de trouver les quantités relatives des divers environnements des atomes résonnants grâce aux aires des pics que présente un spectre. En effet, l'intensité d'une transition nucléaire est d'autant plus grande que le nombre de noyaux résonnants qui en sont responsables est plus élevé. Il semble donc possible d'évaluer le taux d'austénite résiduelle qui est présente dans chaque échantillon à la fin de la première étape de la transformation.

La figure 18 montre les spectres de bainite effectués à la température ambiante. Les températures de réaction sont 450, 390, 365, et 340°C. Les pics qui correspondent à la phase non magnétique, c'est-à-dire l'austénite, sont rassemblés au centre des spectres, alors que ceux qui proviennent de la phase magnétique, c'est-à-dire la ferrite, donnent lieu à une levée de dégénérescence.

En examinant le spectre de la ferrite, trois pics distincts sont visibles dans les groupes de transition nucléaire externes et médians. Ils correspondent à des champs hyperfins de 333, 309 et 277 KOe et proviennent de l'influence du silicium sur le champ hyperfin du fer. Le premier environnement est celui d'atomes de fer qui n'ont pour voisins que d'autres atomes de fer : le champ est pratiquement celui du fer pur (331 KOe). Les deuxième et troisième environnements correspondent respectivement aux atomes de fer proches de un et deux atomes de silicium. Les champs sont proches de ceux déjà reportés pour des alliages fer-silicium (54, 55, 56). La variation du déplacement isomérique en fonction du nombre d'atomes de silicium premiers voisins est illustré par la figure 19. Son caractère positif est le reflet de l'écrantage de plus en plus effectif des électrons S par la bande 3 d. L'effet quadrupolaire est pratiquement nul. La hauteur relative des pics révèle habituellement l'abondance relative de chaque environnement des atomes de fer. Il n'a pas été possible de donner une conclusion définitive en rai-

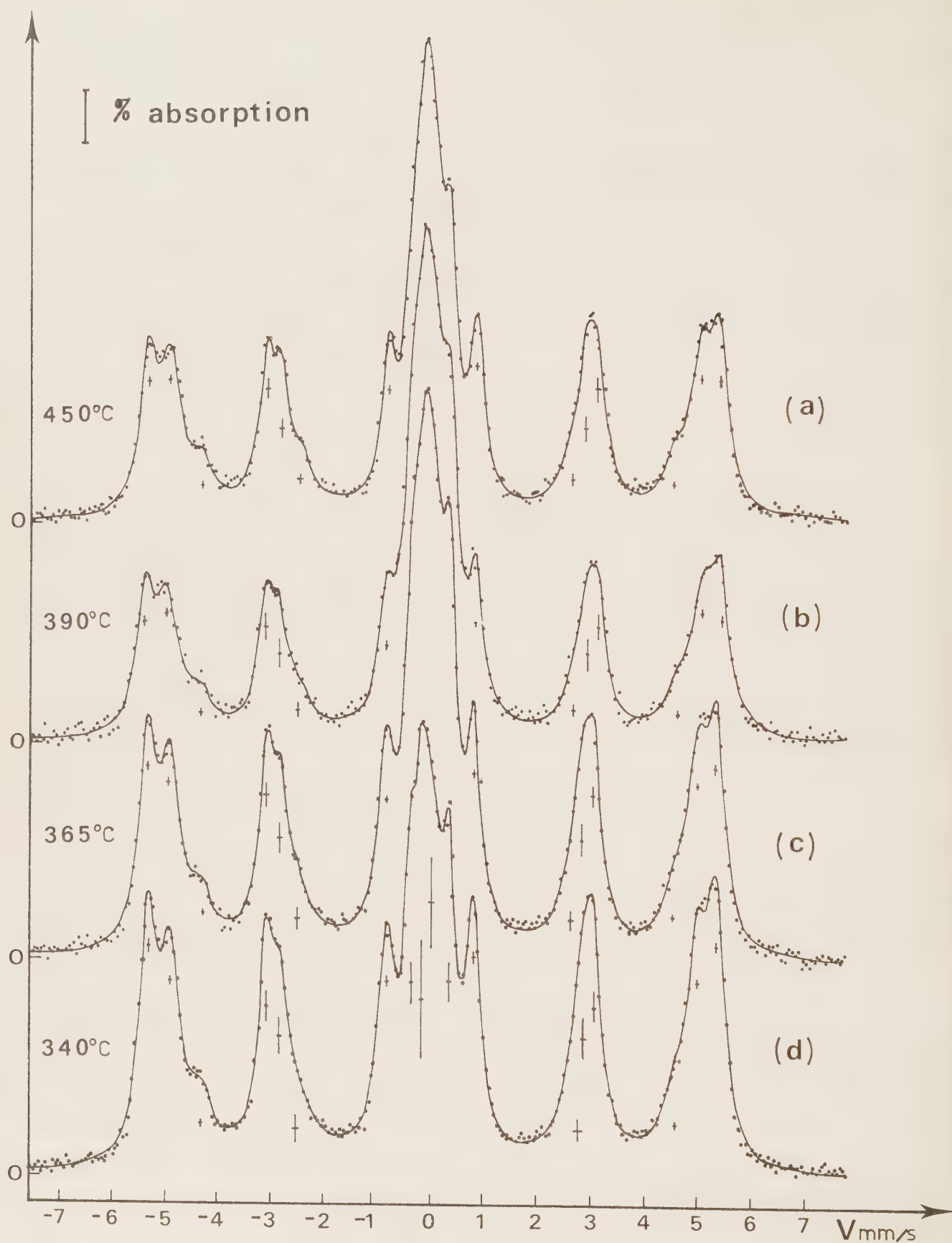


FIGURE 18

Spectres Mössbauer de la bainite en fin de première étape, effectués à la température ambiante. La température marquée à gauche de chaque spectre est celle de la réaction bainitique.

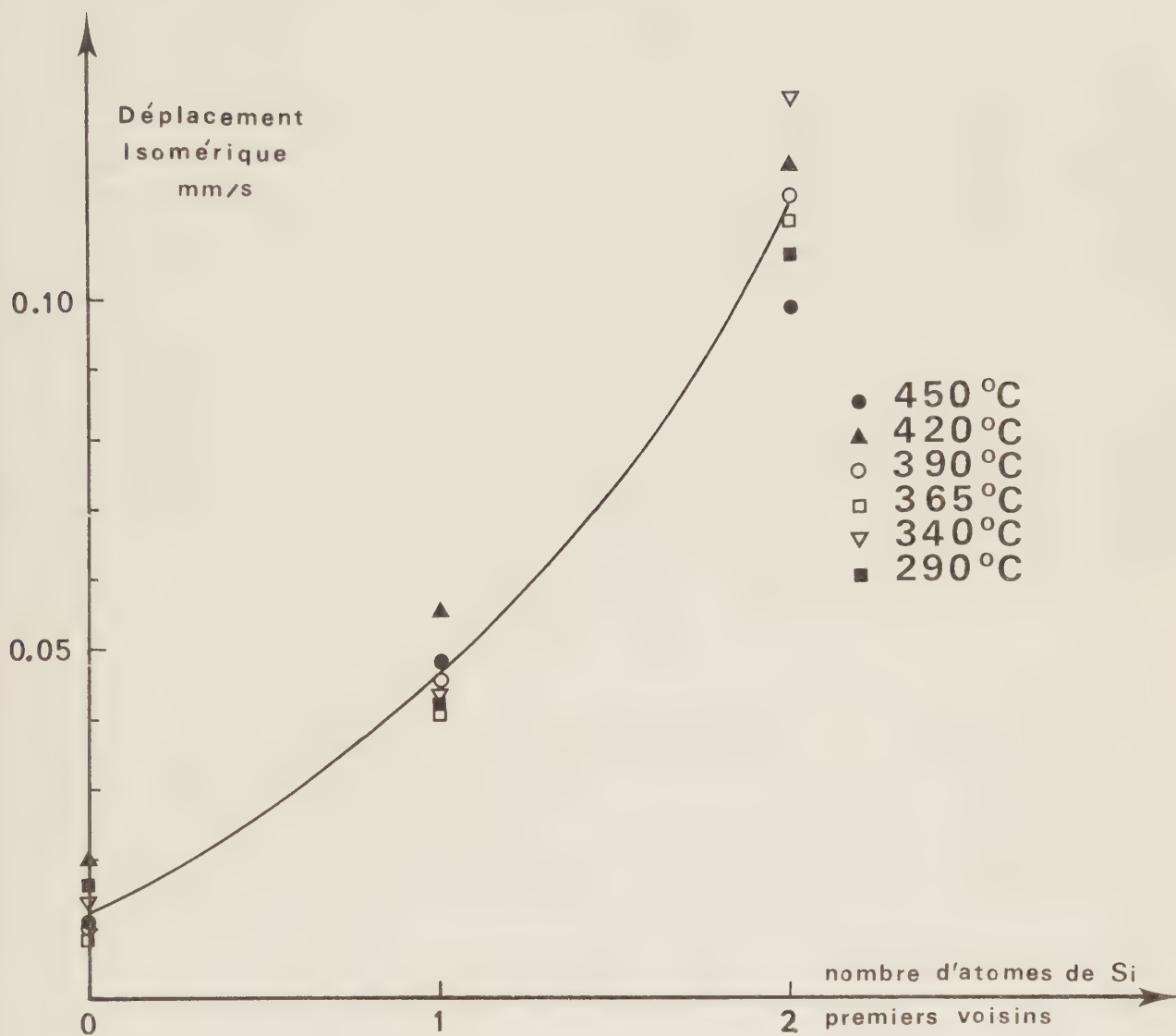


FIGURE 19

Déplacement isomérique du fer en fonction du nombre d'atomes de Si premiers voisins, dans la ferrite bainitique. La température de réaction bainitique est marquée pour chaque échantillon.

son de l'incohérence qui existe entre les intensités de pics d'environnements homologues d'une transition à l'autre. Nous ne savons si cette incohérence provient d'une difficulté de résolution des pics médians ou reflète un phénomène plus physique. La même difficulté s'est révélée dans l'étude citée précédemment (56). Plusieurs hypothèses ont été envisagées dont celle d'un ordre à courte distance des atomes de silicium et celle de l'influence des substitutionnels seconds voisins. Enfin, nous ne pouvons ignorer que l'alliage étudié comporte des environnements d'atomes de carbone dont la faible abondance par rapport à celle du silicium ne permet, en aucun cas, de les détecter. Néanmoins, leur existence perturbe les intensités relatives des trois pics résolus dans chaque groupe. Nous verrons plus loin qu'il a par contre été possible, dans un cas favorable, d'obtenir des informations très intéressantes à partir des intensités des pics dans la ferrite obtenue après graphitisation de notre alliage à 750°C. Nous interpréterons le spectre de l'austénite dans un autre paragraphe.

Le dosage de l'austénite résiduelle, simple dans son principe, est en fait délicat (57). En effet, si l'intensité d'une transition nucléaire est proportionnelle au nombre d'atomes résonnants lorsque l'échantillon est suffisamment mince, elle dépend également du coefficient f de Lamb-Mössbauer. Ce dernier a pour expression dans l'approximation harmonique du réseau :

$$f = \exp \left(- \frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right)$$

où $\langle x^2 \rangle$ est la moyenne quadratique du déplacement du noyau résonnant dans la direction des rayons gamma et $\lambda^{-1} = \frac{2\pi}{\lambda}$, si λ est la longueur d'onde du photon. Cette expression est la même que celle qui permet de connaître l'intensité diffusée sans excitation thermique en diffusion des rayons X. Elle se présente souvent sous la forme :

$$f = \exp (- 2 W)$$

où W est le coefficient de Debye-Waller.

L'aire A d'une raie, dans l'approximation d'un absorbeur fin s'exprime directement en fonction de la concentration de l'environnement responsable de la raie. Elle est, en outre, proportionnelle au coefficient de Lamb-Mössbauer de la phase de l'environnement considéré. Aussi, si les spectres qui correspondent aux deux phases sont bien résolus, il est facile de trouver le rapport des abondances relatives des deux phases

$$\frac{N_I}{N_{II}} = \frac{A_I}{A_{II}} \cdot \frac{(f_A)_{II}}{(f_A)_I}$$

où $\frac{A_I}{A_{II}}$ est le rapport des aires des deux spectres et $\frac{(f_A)_I}{(f_A)_{II}}$ est le rapport des coefficients de Lamb-Mössbauer des deux phases de l'absorbeur.

La difficulté réside généralement dans la détermination du rapport des coefficients $\frac{(f_A)_I}{(f_A)_{II}}$. Nous avons, dans notre cas, tourné cette difficulté en effectuant le spectre Mössbauer d'une bainite qui contient un mélange de ferrite et d'austénite et celui du même échantillon que l'on a rendu complètement ferritique. Si les spectres sont faits dans des conditions expérimentales identiques en particulier en ce qui concerne la disposition géométrique, le taux de comptage, l'état de discrimination des rayons gamma, on est assuré que le rapport des aires de la ferrite dans les deux cas fournit directement la quantité de ferrite dans le premier échantillon.

Pour rendre l'échantillon entièrement ferritique, on fait un recuit de 2 heures à 700°C. Lors de la montée en température l'austénite se décompose à partir de 455°C en ferrite et carbures. La graphitisation survient à partir de 650°C. La ferrite est alors exempte de carbures, les atomes de fer ne se trouvent engagés que dans la phase alpha (spectre de la figure 20). Le rapport $\frac{f_\gamma}{f_\alpha}$ vaut 0,89.

La figure 21 montre le taux d'austénite bainitique que l'on trouve à la fin de la première étape, en fonction de la température. L'obtention de martensite lors de la trempe d'arrêt de la réaction bainitique au dessus de 415°C est à l'origine de la chute de la courbe à partir de cette température. Les points à 420°C et 450°C présentent donc peu d'intérêt puisqu'ils ne reflètent pas uniquement la ferrite bainitique. Dans la gamme de températures inférieures, la courbe a une forme sigmoïde. La partition du silicium que nous avons mis en évidence entraînerait une sous-évaluation systématique maximale de 3 % de la proportion d'austénite.

3 - Dosage du carbone dans la ferrite de fin de première étape

Il est impossible de connaître la teneur en carbone de la ferrite, comme il a été possible de le faire dans le cas d'une martensite (58). La faible teneur en carbone de la ferrite, ainsi que la teneur élevée en silicium rendent cette détermination impensable par mesure directe. Par contre, un bilan du carbone, à partir des abondances relatives des phases austénitiques et ferritiques, permet une telle détermination puisque la teneur de l'austénite est connue par rayons X.

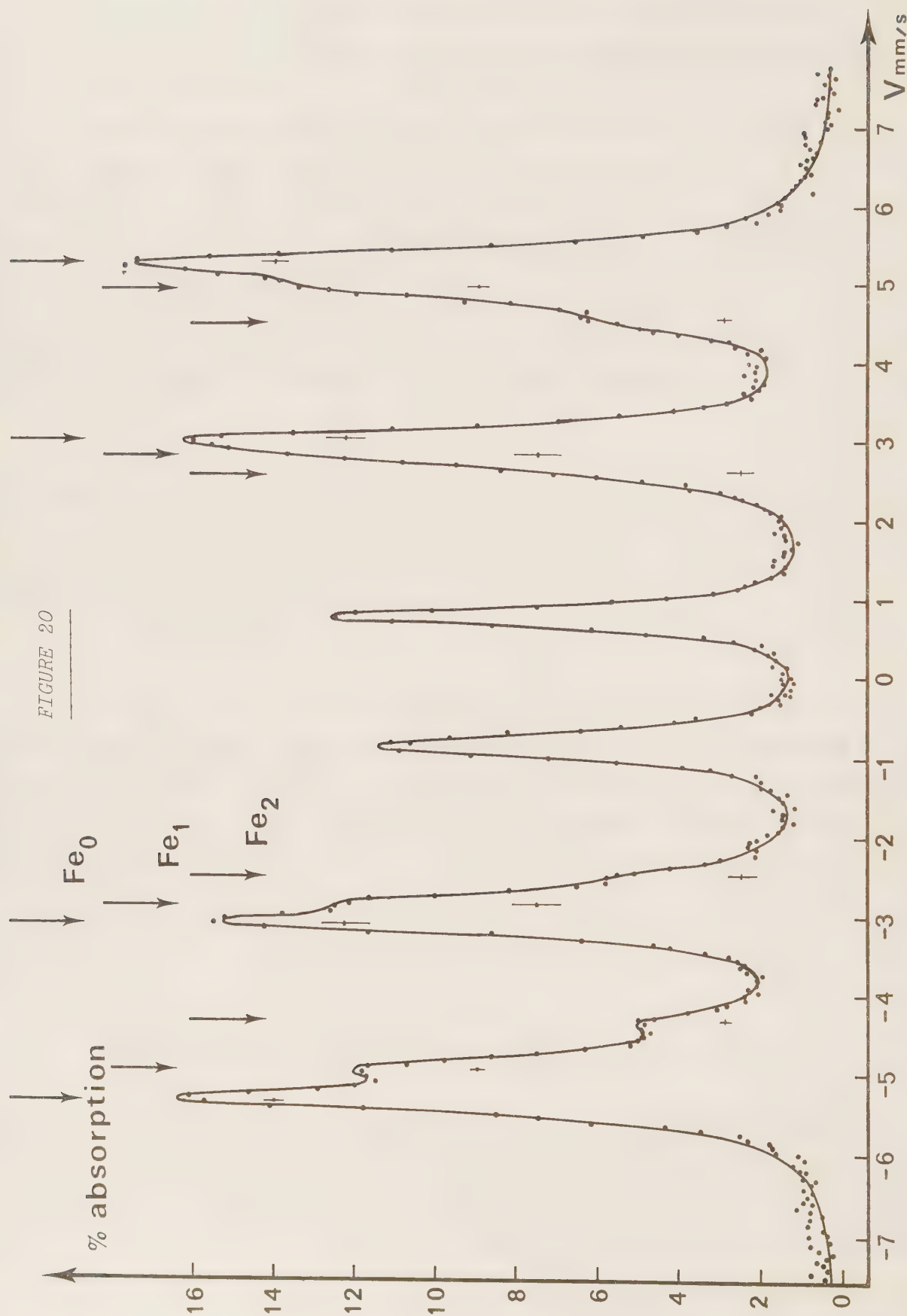


FIGURE 20

Spectre Mössbauer d'une ferrite au Si (7.5 % at) effectué à la température ambiante. L'échantillon a d'abord subi une transformation bainitique à 420°C, puis une graphitisation à 700°C suivie d'un refroidissement rapide.

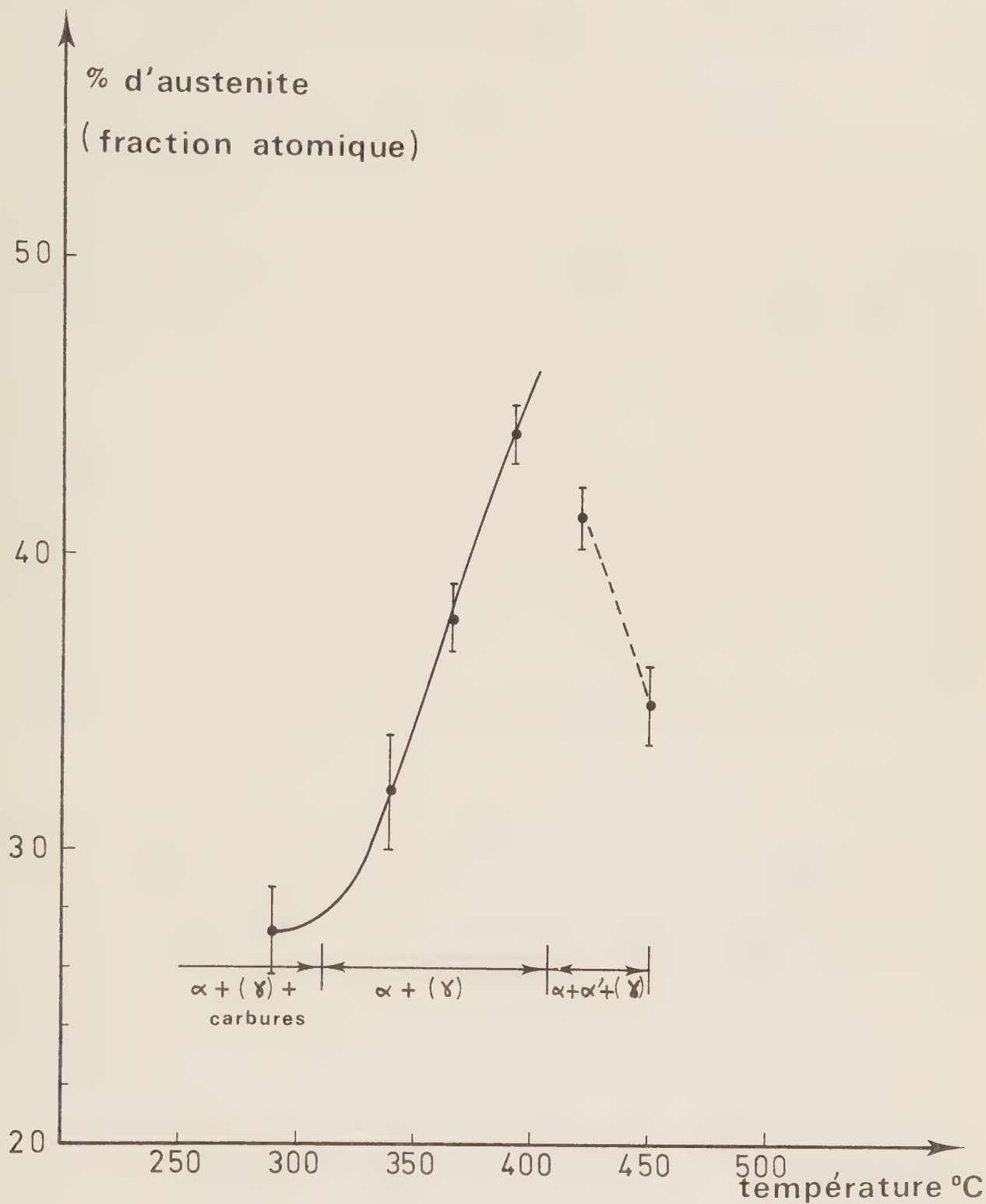


FIGURE 21

Pourcentage d'austénite résiduelle en fin de première étape de la transformation bainitique en fonction de la température de réaction. Dosage effectué par spectrométrie Mössbauer.

Ce calcul ne peut se faire que pour les températures de 390, 365 et 340°C. Pour 450 et 420°C, le taux d'austénite résiduelle n'est pas connu. Pour 290°C, la présence des carbures empêche de faire le bilan du carbone.

La teneur en poids du carbone est 0.15, 0.22 et 0.35 % dans la ferrite aux températures de maintien de 390, 365 et 340°C, dans l'hypothèse où il n'y a pas partition de silicium. Dans l'hypothèse d'une partition de silicium telle que l'austénite ait une teneur de 10 % at.Si, ces chiffres doivent être remplacés respectivement par 0.08, 0.16 et 0.28 %. On constate de toute façon, que cette teneur croît lorsque la température décroît. D'autres auteurs (26) ont trouvé indirectement des teneurs de l'ordre de 0,10 à 0,30 % de carbone dans la bainite inférieure, même en présence de carbures.

Nous sommes conscients que la précision de nos calculs dépend intimement de celle de l'évaluation du taux de carbone dans l'austénite et surtout de celle du taux d'austénite résiduelle, sans oublier l'existence de la partition du silicium. Ainsi, la valeur obtenue pour 340°C est-elle la plus imprécise car le spectre de l'austénite est en grande partie recouvert par les pics internes du spectre de ferrite (*figure 18 d*).

4 - Les spectres d'austénite : l'interaction silicium-carbone

Une connaissance approfondie du spectre d'austénite de l'alliage binaire fer-carbone est disponible. Un consensus qualitatif s'est en effet dégagé chez les différents auteurs (57-60). Nous retiendrons plus volontiers le travail de Génin et Flinn (60) qui ont obtenu une austénite sans trace d'une quelconque autre phase dans un alliage à environ 2 % en poids de carbone (*figure 22*). On remarque sur un tel spectre la présence de deux types d'environnement. Le pic central provient des atomes de fer qui n'ont pas d'atomes de carbone dans leur voisinage alors que les deux autres pics d'égale intensité proviennent de la levée de dégénérescence quadrupolaire dont sont l'objet les atomes de fer qui ont un atome de carbone pour premier voisin. Genin et Flinn (60) montrent par ailleurs que l'intensité des pics est telle que chaque atome de carbone est isolé. Ceci signifie que les atomes de carbone ne sont pas distribués au hasard mais qu'il existe au contraire une répulsion effective entre atomes interstitiels. Ainsi, dans ce modèle de répulsion, l'abondance relative du pic central des atomes résonnants qui n'ont que des atomes de fer pour voisins est-elle $(1 - 6x)$ si x est la teneur en atomes de carbone des sites interstitiels. Le dépouillement du spectre Mössbauer de l'austénite doit donc en principe fournir facilement la teneur en carbone. Afin de s'assurer que l'hypothèse émise

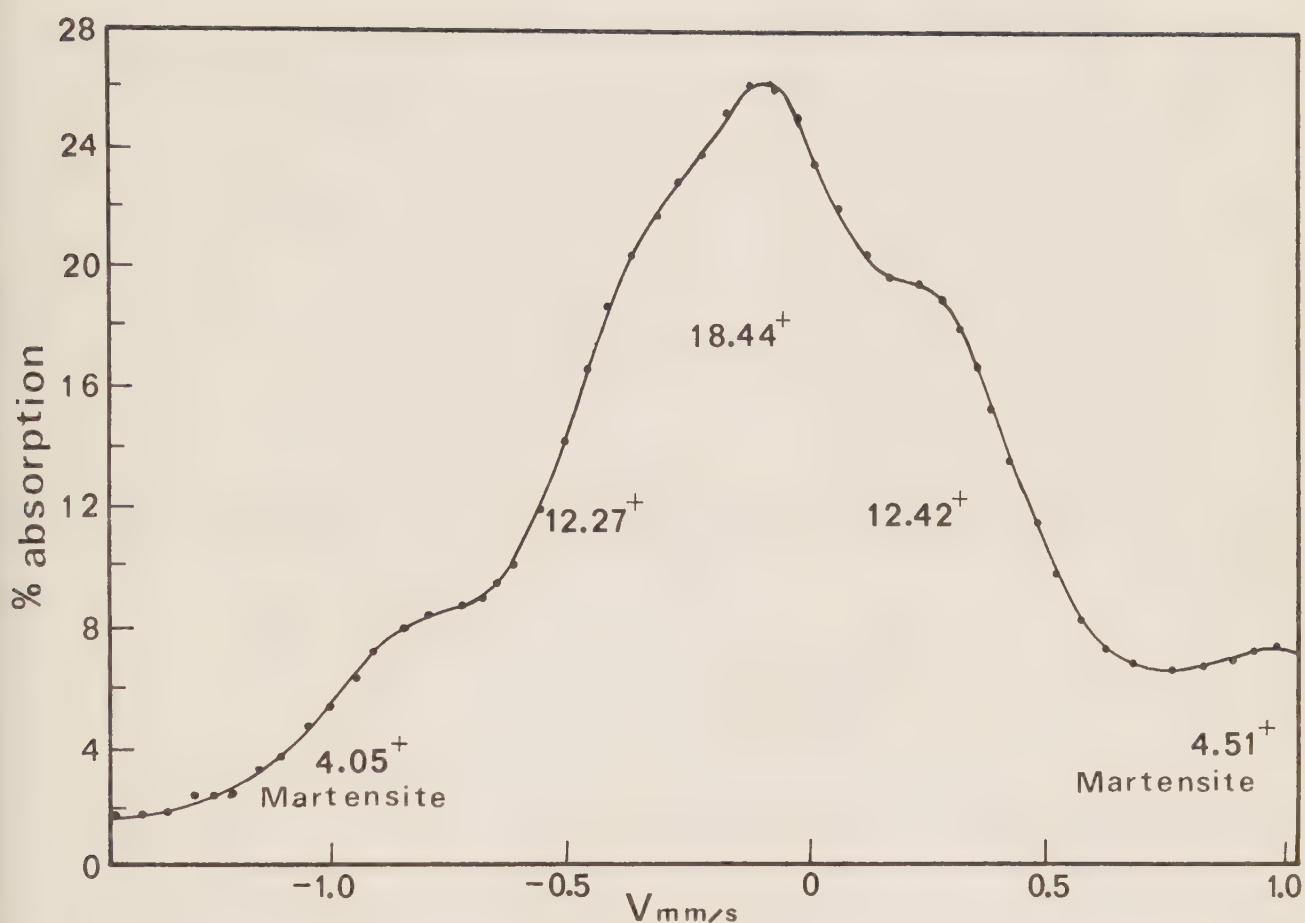


FIGURE 22

Spectre Mössbauer d'une austénite Fe-C à 1.95 % C, effectué à la température de l'azote liquide (77° K). Les deux pics extérieurs du spectre proviennent des transitions nucléaires internes de la martensite (58).

était bien générale, nous avons effectué des spectres sur des austénites à teneur en interstitiel variable, que nous avons déterminée par rayons X selon la méthode déjà exposée (c.f. dans ce chapitre, § I-3). Un tel spectre est représenté *figure 23*. Le *tableau 4* compare les teneurs obtenues par rayons X et spectrométrie Mössbauer où nous utilisons la formule précédente.

TABLEAU 4

Teneur en poids du carbone dans l'austénite

Méthode utilisée	Notre échantillon	Réf. 58,60
Spectrométrie Mössbauer	1.26 ± 0.05	2.00 ± 0.05
Rayons X	1.20 ± 0.02	1.96 ± 0.05

Nous pouvons également corroborer sur de tels spectres les paramètres hyperfins. Ces derniers ne sont nullement influencés par la teneur en carbone (*tableau 5*).

TABLEAU 5

Paramètres hyperfins des austénites Fe-C

Classe	Notre échantillon (1,2 % C)	Réf. (58,60) (1,95 % C)
0 carbone (pic central)	$\delta = -0.070 \pm 0.001 \text{ mm/s}$	$\delta = -0.050 \text{ mm/s}$
1 carbone (doublet)	$\delta = -0.018 \pm 0.002 \text{ mm/s}$ $\epsilon = 0.671 \pm 0.002 \text{ mm/s}$	$\delta = -0.006 \text{ mm/s}$ $\epsilon = 0.643 \text{ mm/s}$

En raison de la facilité de détermination du taux de carbone dans l'austénite de l'alliage binaire, nous avons systématiquement effectué les spectres des échantillons bainitiques qui ont servi pour la détermination du paramètre de l'austénite de l'alliage ternaire. Nous pensions alors que la spectrométrie Mössbauer s'avérerait un outil de dosage du carbone dans l'austénite plus

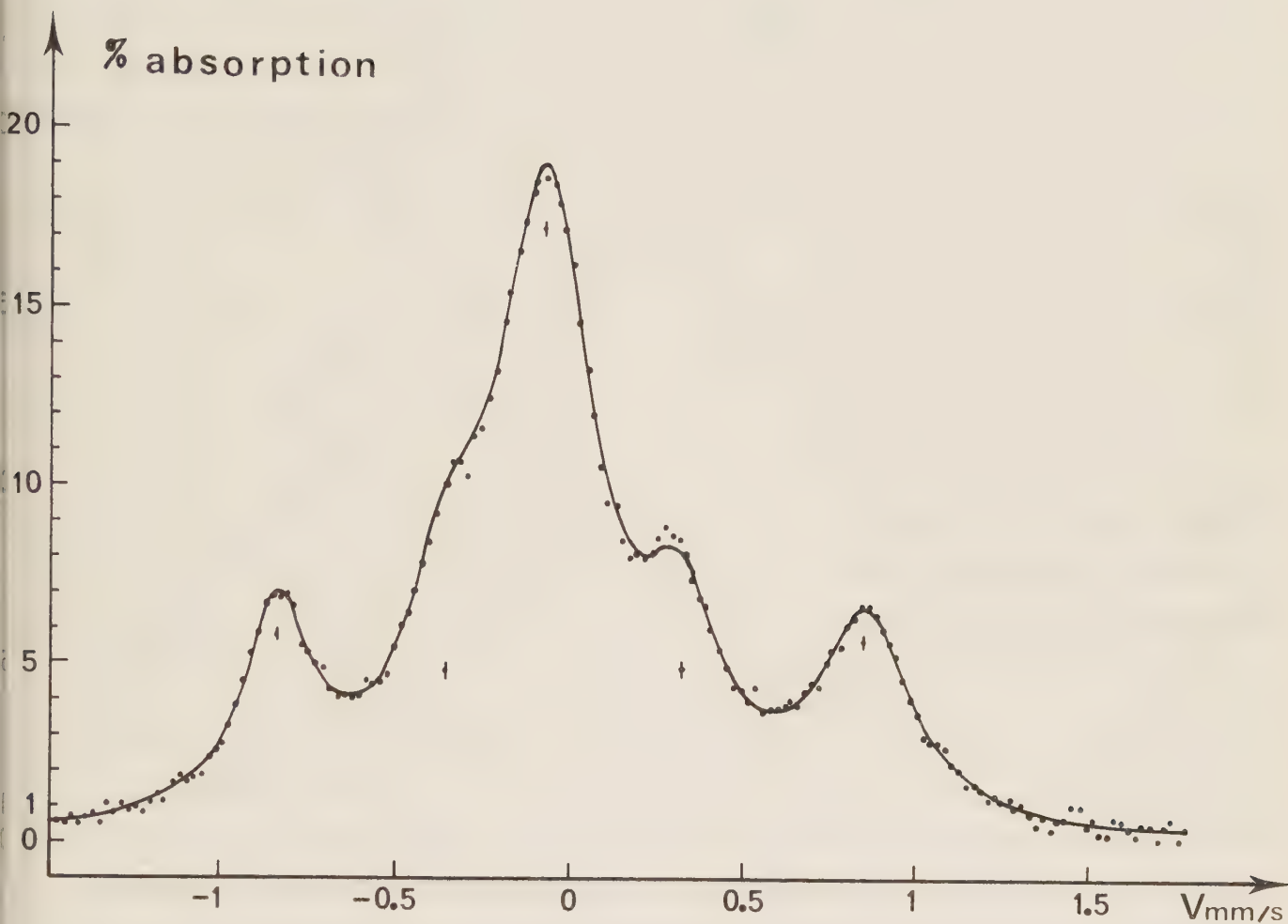


FIGURE 23

Spectre Mössbauer d'une austénite Fe-C à 1.20 % C, effectué à la température ambiante. L'échantillon est trempé dans l'eau à partir de la température d'austénitisation. Les deux pics extérieurs du spectre proviennent de la martensite.

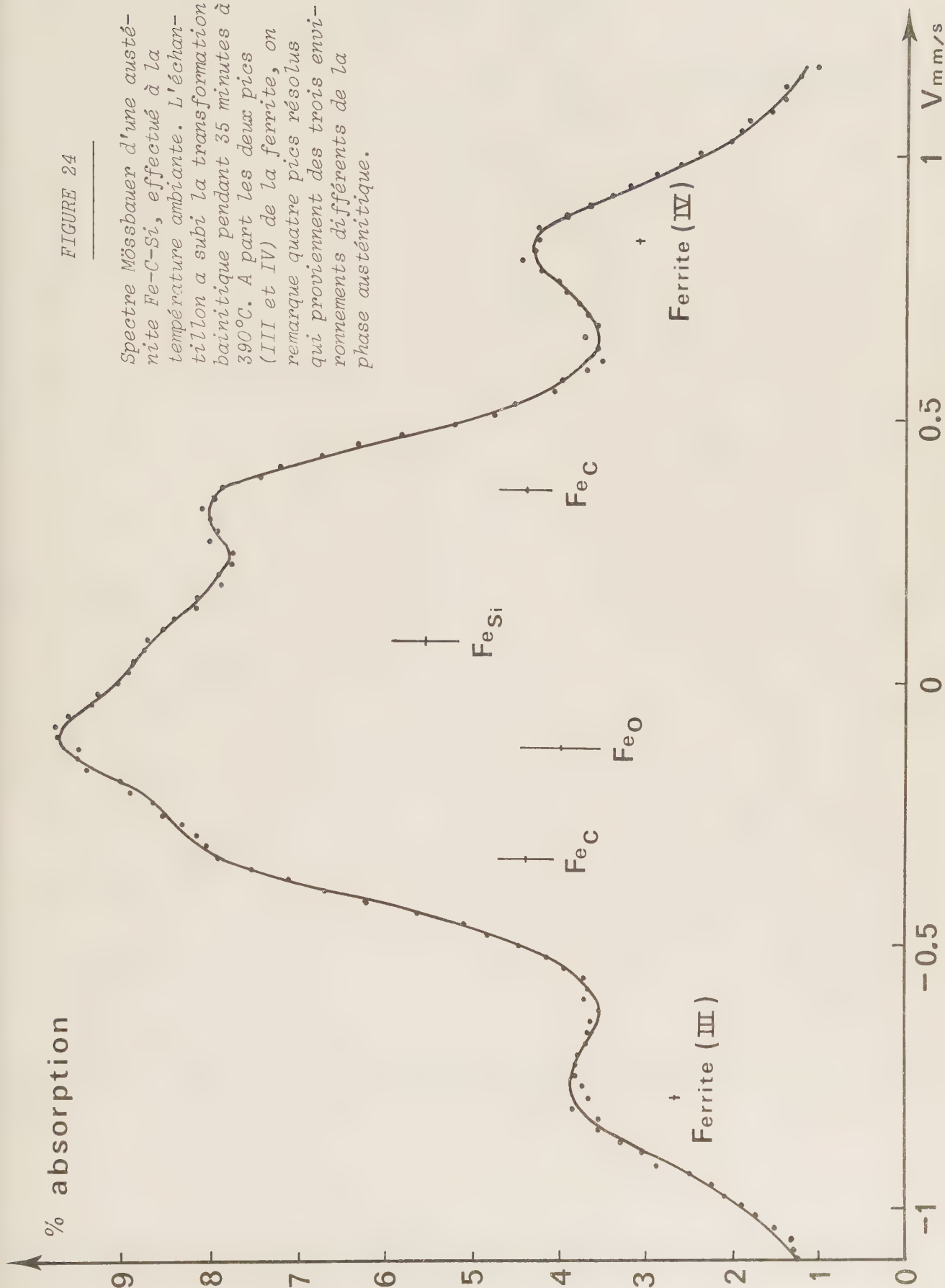
direct que la radiocristallographie.

Le spectre de la *figure 24* est celui d'une austénite bainitique Fe-C-Si dont la réaction a été accomplie à 390°C pendant 35 minutes, c'est-à-dire une austénite de fin de première étape. Un tel spectre est caractéristique de tous ceux que nous avons effectués et dont la *figure 25* montre un aperçu. On distingue d'abord les deux pics des transitions internes III et IV dues à la ferrite, les autres transitions I, II, V et VI sont responsables de pics situés à l'extérieur de la gamme de vitesse spectrale de - 1,5 à + 1,5 mm/s. On remarque ensuite quatre pics résolus qui proviennent d'environnements cristallins de la phase austénitique. Nous reconnaissons aisément les deux pics, notés Fe_C sur la *figure 24*, qui proviennent de la levée de dégénérescence quadrupolaire d'atomes de fer proches d'un atome de carbone. L'effet quadrupolaire vaut alors 0.68 ± 0.01 mm/s et le déplacement isomérique $+ 0.025 \pm 0.010$ mm/s. Ces valeurs sont comparables à celles de l'environnement homologue de l'alliage binaire (*tableau 5*). Seuls les déplacements isomériques sont d'une façon significative différents. Un déplacement relatif de + 0.08 mm/s suggérerait un transfert électronique dans la bande 3 d du fer, qui, toutes autres choses étant par ailleurs égales, ne peut provenir que du silicium. Nous discuterons ce point plus tard. Le spectre de la *figure 24* présente également un pic noté Fe_O qui est dû aux atomes de fer n'ayant aucun autre type d'atome dans son voisinage, que ce soit le silicium ou le carbone. Le déplacement isomérique, légèrement négatif par rapport au fer alpha (- 0.11 mm/s) est caractéristique de la différence qui existe entre les phases ferromagnétiques cubiques centrées et les phases paramagnétiques cubique à faces centrées ou hexagonale compacte (61, 62). La densité des électrons s est plus importante au noyau de fer gamma qu'au noyau de fer alpha. Un dernier environnement Fe_{Si} d'abondance importante, provient des atomes de fer qui possèdent un atome de silicium pour voisin. Le déplacement isomérique de 0.05 mm/s doit être comparé à celui de la classe zéro (Fe_O) de l'alliage binaire. L'augmentation d'environ 0.10 mm/s du déplacement isomérique provient à nouveau du transfert électronique du silicium à la couche d du fer. Nous remarquons que cette valeur est très proche de celle que nous avons déjà mentionnée pour les pics de la classe Fe_C .

Le *tableau 6* compare les valeurs des paramètres hyperfins de l'austénite de l'alliage ternaire Fe-C-Si, à celles de l'alliage binaire Fe-C.

FIGURE 24

Spectre Mössbauer d'une austénite Fe-C-Si, effectué à la température ambiante. L'échantillon a subi la transformation bainitique pendant 35 minutes à 390°C. A part les deux pics (III et IV) de la ferrite, on remarque quatre pics résolus qui proviennent des trois environnements différents de la phase austénitique.



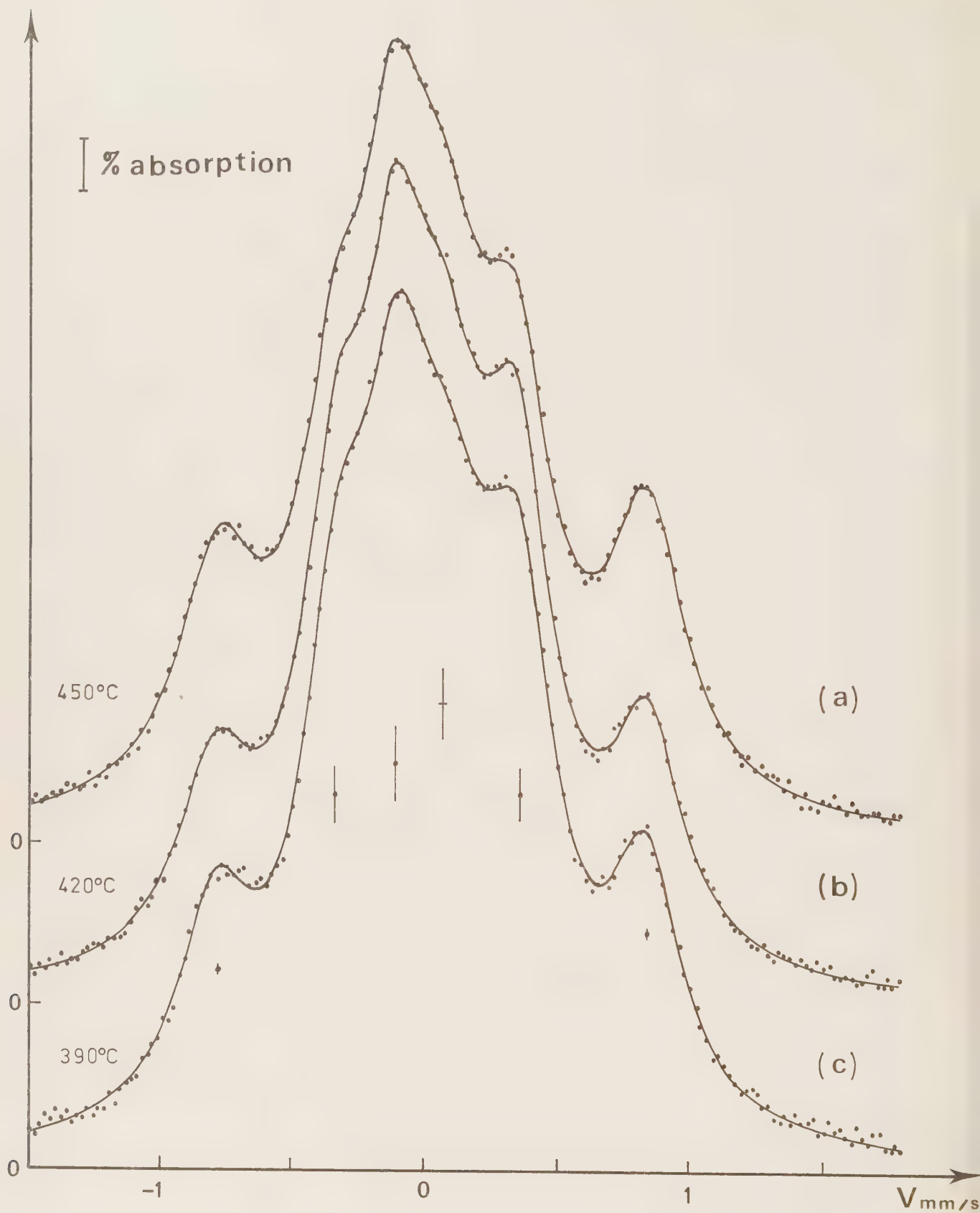


FIGURE 25

Spectres Mössbauer d'une série d'austénites de fin de première étape, effectués à la température ambiante (alliage Fe-C-Si). La température de la transformation bainitique est marquée à côté de chaque spectre.

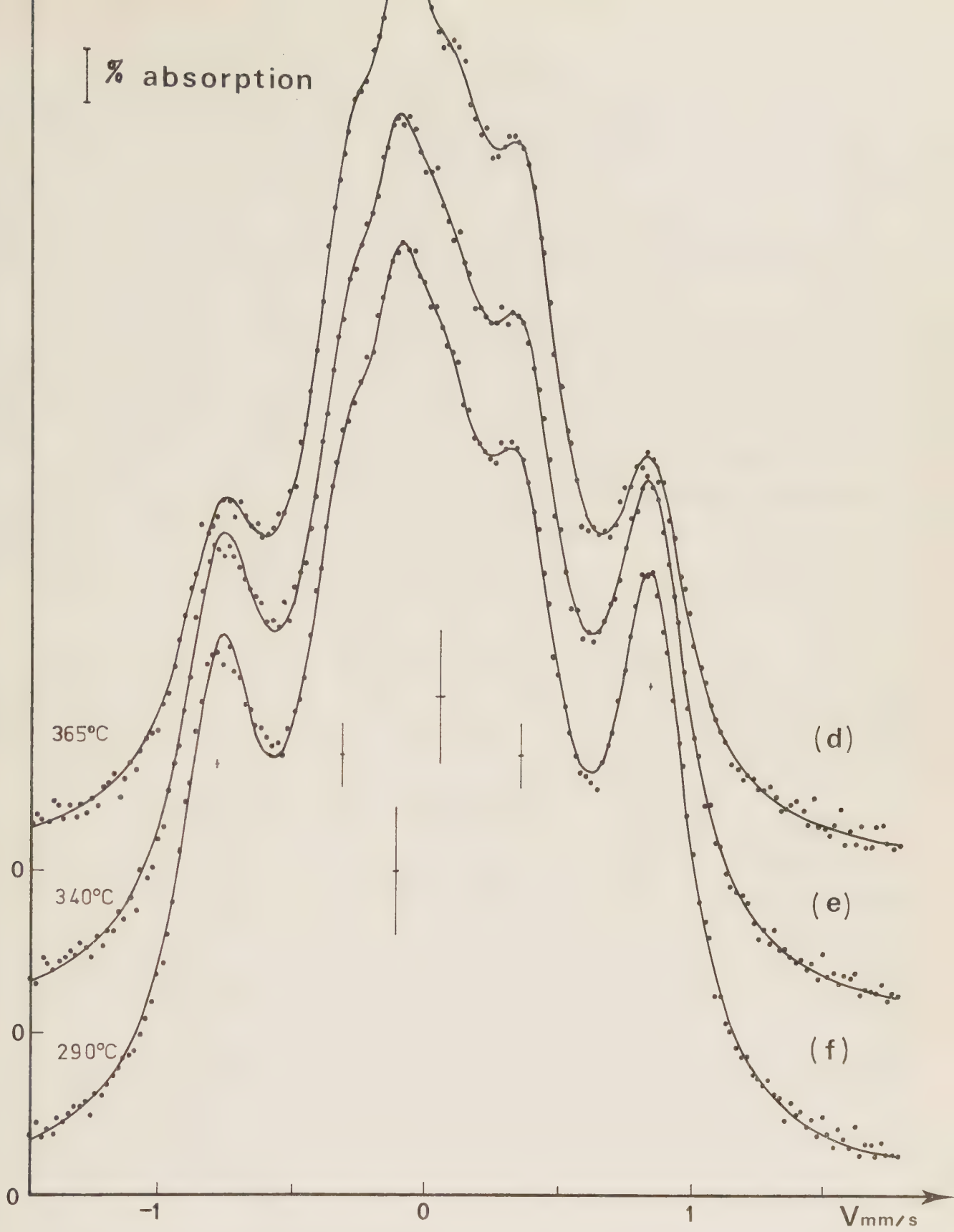


TABLEAU 6

Comparaison des paramètres hyperfins de l'austénite Fe-C-Si, à ceux de l'alliage binaire Fe-C.

Classe	Alliage binaire Fe-C 1,2 % C	Alliage ternaire Fe-C-Si
0 Carbone Fe_0	$\delta = - 0.070 \pm 0.001 \text{ mm/s}$	$\delta = - 0.11 \pm 0.01 \text{ mm/s}$
1 Silicium Fe_{Si}	-	$\delta = + 0.05 \pm 0.01 \text{ mm/s}$
1 carbone Fe_{C}	$\delta = - 0.018 \pm 0.002 \text{ mm/s}$ $\epsilon = 0.671 \pm 0.002 \text{ mm/s}$	$\delta = + 0.025 \pm 0.010 \text{ mm/s}$ $\epsilon = 0.68 \pm 0.01 \text{ mm/s}$

Les aires des pics résolus dans l'austénite fournissent les abondances relatives des environnements que nous avons libellés. Suivant les remarques que nous avons rappelées pour l'alliage binaire (*figure 22 et tableau 4*), nous avons effectué le rapport des aires soustendues par les pics Fe_{C} sur l'aire totale des quatre pics du spectre de l'austénite. Ce travail, accompli sur les spectres disponibles des échantillons dont nous avons reporté le paramètre cristallin sur *la figure 11*, permet de connaître l'abondance relative P_{C} des atomes de fer proches d'un atome interstitiel en fonction de la teneur en carbone. Rappelons que nous avons des échantillons dont la réaction bainitique s'effectue de 290 à 450°C et que le taux d'avancement de réaction est variable. Un calcul de régression nous a permis de trouver une corrélation linéaire entre P_{C} et X_{at} , la fraction atomique de carbone. Nous avons trouvé un coefficient de corrélation $\rho = 0.78$. Dans l'hypothèse où les variables P_{C} et X_{at} sont indépendantes, on devrait, pour un échantillon de 21 couples de données, trouver une valeur du coefficient de corrélation inférieure à 0.55. Puisque ρ est supérieur à la valeur limite, nous pouvons considérer avec une probabilité d'erreur de 1 % que la corrélation entre P_{C} et X_{at} est significative. Pour un risque d'erreur de 5 %, nous trouvons que l'expression

$$P_{\text{C}} = aX_{\text{at}} + b$$

est vérifiée si $a = 6.1 \pm 2.5$

et $b = - 0.11$ dans le cas où la teneur en silicium dans l'austénite est de 7,5 % at.

et $b = - 0.13$ dans le cas où elle égale 10 % at.

Nous allons nous efforcer de chercher le modèle de distribution des substitutionnels et interstitiels qui correspond le mieux à la droite expérimentale $P_c (X_{at})$. Afin de ne faire aucune confusion, appelons maintenant $X_c \equiv X_{at}$ la fraction de sites interstitiels occupés par le carbone, X_{Fe} et X_{Si} les fractions atomiques de fer et silicium du réseau cubique à faces centrées ($X_{Fe} + X_{Si} = 1$). Nous constatons d'abord qu'une distribution au hasard des atomes de silicium en substitution n'affecte nullement la valeur de P_c . En effet, la spectrométrie Mössbauer ne décompte que les atomes résonnants, ici ceux du fer. Si nous supposons que la répulsion des atomes de carbone est effective comme dans le cas de l'alliage binaire, chaque atome interstitiel affecte 6 atomes voisins, fer ou silicium ; le nombre d'atomes de fer ou de silicium affectés par un atome de carbone est donc $6 n_c$, si n_c est le nombre d'atomes de carbone. Dans l'hypothèse d'une distribution aléatoire des atomes substitutionnels, le nombre d'atomes de fer voisins d'un interstitiel est $6.n_c . X_{Fe}$. Enfin P_c est le rapport du nombre d'atomes de fer affectés par un interstitiel sur le nombre total d'atomes de fer n_{Fe} .

$$\text{ici } P_c = \frac{6 n_c}{n_{Fe}} \cdot X_{Fe}$$

utilisant les relations

$$X_c = \frac{n_c}{n_{Fe} + n_{Si}}$$

$$X_{Fe} = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe} + n_{Si}}$$

$$X_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Fe} + n_{Si}}$$

nous obtenons $P_c = 6 X_c$.

Cette relation est celle que nous avons obtenue expérimentalement dans l'alliage binaire. Ici, elle ne correspond plus à la courbe expérimentale. Nous sommes donc contraints d'imaginer qu'il existe une interaction entre les atomes de silicium et de carbone. Nous allons calculer dans différents cas simples, l'influence d'une telle interaction. Si nous appelons θ le nombre moyen d'atomes de silicium qui se trouvent dans le voisinage d'un atome de carbone, nous obtenons :

$$P_c = \frac{(6 - \theta) X_c}{X_{Fe}}$$

Cette relation peut s'appliquer aux cas suivants :

a - Interaction Carbone-Silicium nulle

Nous retrouvons la distribution aléatoire du silicium sur les sites substitutionnels, c'est à dire $\theta = 6X_{Si}$.

$$\text{d'où} \quad P_c = \frac{6 (1-X_{Si}) X_c}{X_{Fe}} = 6 X_c$$

b - Répulsion totale Carbone-Silicium

Le nombre d'atomes de silicium voisins d'un carbone est nul : $\theta = 0$.

$$\text{d'où} \quad P_c = 6 \frac{X_c}{X_{Fe}}$$

c - Attraction totale Carbone-Silicium

Supposons qu'un atome de carbone attire un atome de silicium. Deux cas se présentent :

$$\begin{aligned} - X_{Si} < X_c \quad \theta &= \frac{X_{Si}}{X_C} \\ P_c &= 6 \frac{X_c}{X_{Fe}} - \frac{X_{Si}}{X_{Fe}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - X_{Si} > X_c \quad \theta &= 1 \\ P_c &= 5 \frac{X_c}{X_{Fe}} \end{aligned}$$

Si tous les atomes de silicium sont dans le voisinage des atomes de carbone on a toujours :

$$P_c = 6 \frac{X_c}{X_{Fe}} - \frac{X_{Si}}{X_{Fe}}$$

Nous avons rassemblé ces formules dans le tableau 7, où nous avons joint les valeurs prises par les coefficients compte tenu de la composition de notre alliage. Nous remarquons de suite que le nuage de régression se trouve net-

TABLEAU 7

Modèle	Formule $P_c = aX_c + b$	Valeur des coefficients pour $X_{Si} = 0.075$
Interaction Carbone-Silicium nulle	$P_c = 6 X_c$	$a = 6$ $b = 0$
Répulsion totale Carbone - Silicium	$P_c = \frac{6}{X_{Fe}} X_c$	$a = 6.5$ $b = 0$
Attraction totale Carbone - Silicium a) $X_{Si} < X_c$	$P_c = \frac{6}{X_{Fe}} X_c - \frac{X_{Si}}{X_{Fe}}$	$a = 6.5$ $b = -0.081$
b) $X_{Si} > X_c$	$P_c = \frac{5}{X_{Fe}} \cdot X_c$	$a = 5.4$ $b = 0$
Cas du plus grand nombre possible de liaisons Silicium- Carbone	$P_c = \frac{5.5}{X_{Fe}} \cdot X_c - \frac{X_{Si}}{X_{Fe}}$	a) $X_{Si} = 0.075$ $a = 5.95$ $b = -0.081$
		b) $X_{Si} = 0.10$ $a = 6.1$ $b = -0.11$
Droite de régression expérimentale $X_{Si} = 0.075$	$P_c = 6.1 X_c - 0.11$	$a = 6.1$ $b = -0.11$

tement en dessous des droites qui correspondent à une répulsion carbone-silicium et à une interaction nulle. Ces droites sont toujours issues de l'origine. Par contre, une attraction carbone-silicium permet d'obtenir une ordonnée à l'origine qui est négative. C'est ce que nous observons expérimentalement (*figure 26*).

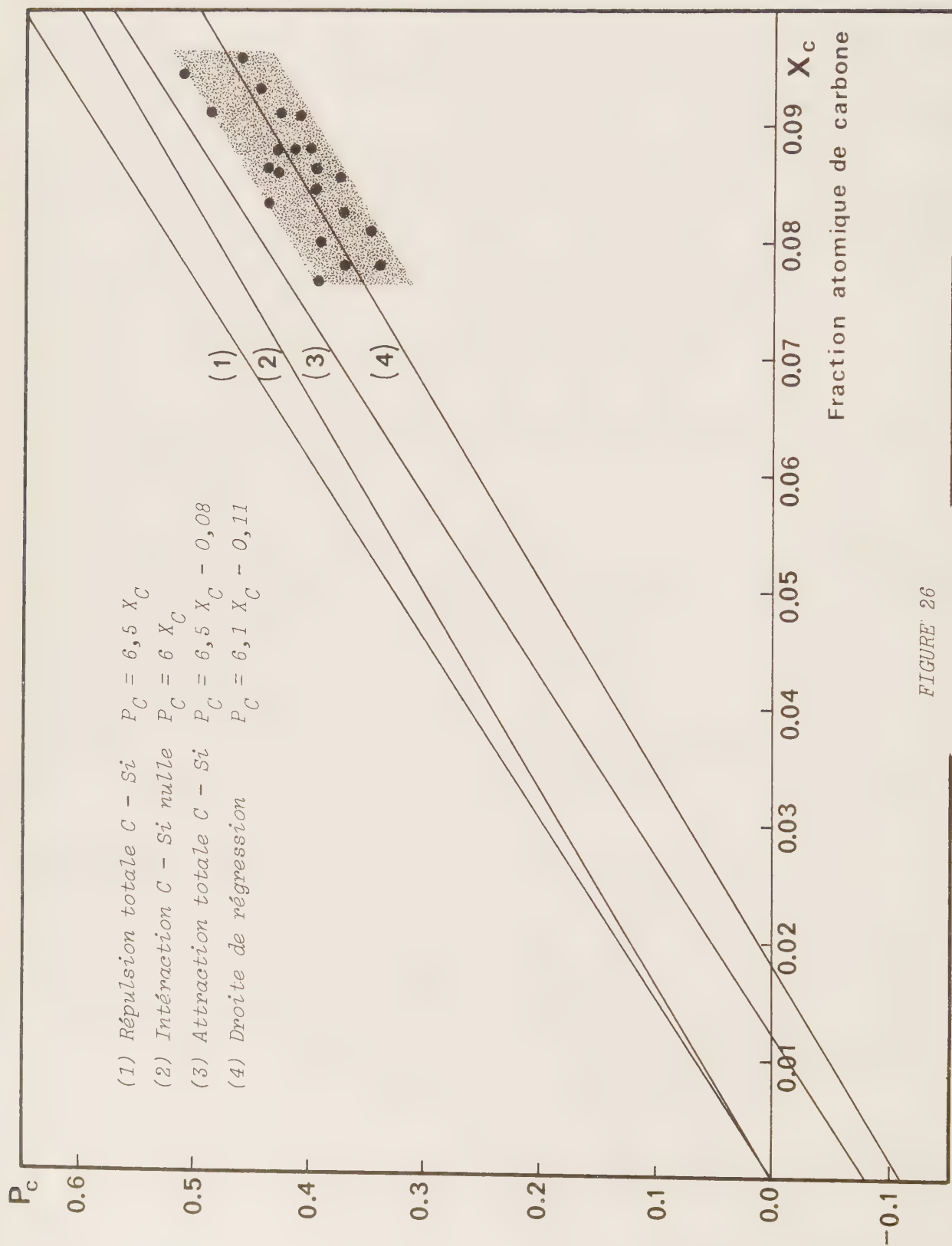


FIGURE 26

Abondance relative de la classe Fe_C en fonction de la teneur de l'austénite en carbone. Comparaison du nuage de régression aux droites calculées pour différents modèles, en supposant $X_{Si} = 0.075$.

Intuitivement, seul un environnement du carbone plus riche en silicium que ne le permet la teneur de l'alliage réduirait la classe Fe_C . Nous venons de voir que si qualitativement, la droite de régression ne peut correspondre qu'à une attraction silicium-carbone, les hypothèses envisagées précédemment n'en rendent pas compte quantitativement. Aussi, avons-nous recherché le modèle qui, se basant sur l'attraction silicium-carbone, permet de minimiser la classe Fe_C . Si nous supposons que chaque atome de silicium en position substitutionnelle voit les deux sites d'insertion octaédriques qui sont alignés avec lui occupés par des atomes de carbone et si par ailleurs les atomes de silicium en excès leur sont également voisins (*figure 27*) nous obtenons :

$$P_c = 5 \frac{X_c}{X_{Fe}} - \frac{[X_{Si} - \frac{X_c}{2}]}{X_{Fe}}$$

puisque chaque atome de carbone concerne 5 atomes de fer pour voisins, sauf dans le cas où il y a des atomes de silicium excédentaires au nombre de $X_{Si} - \frac{X_c}{2}$. Ce modèle présente pratiquement le plus grand nombre possible de liaisons silicium-carbone. En exprimant cette formule sous la forme habituelle :

$$P_c = \frac{5.5}{X_{Fe}} \cdot X_c - \frac{X_{Si}}{X_{Fe}}$$

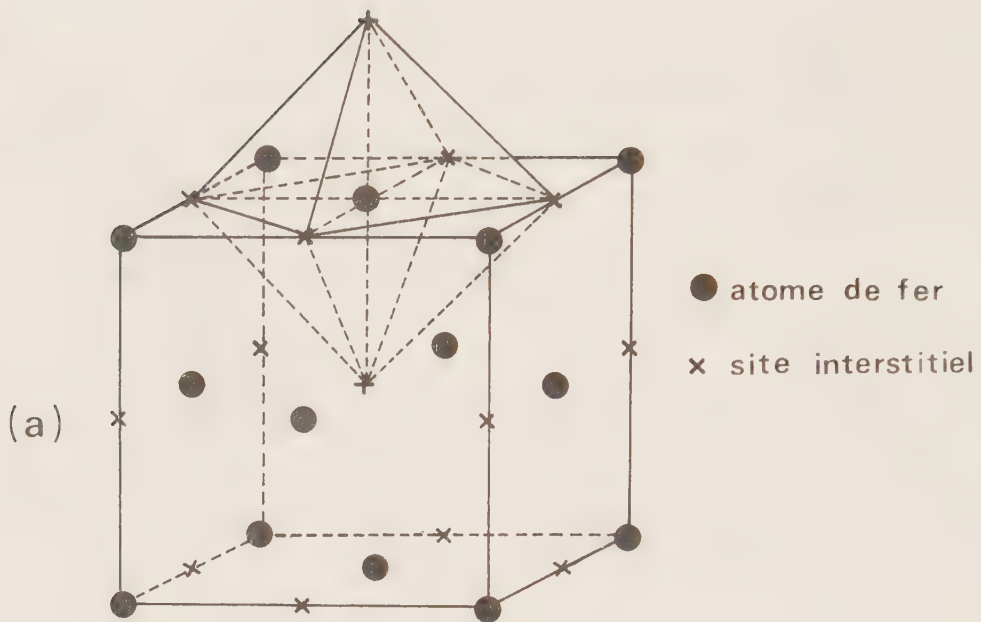
nous retrouvons l'ordonnée à l'origine caractéristique de l'attraction silicium-carbone et une pente plus faible que celle obtenue quand on supposait que chaque atome de silicium n'attirait qu'un seul atome de carbone. Par ce calcul, il nous est loisible d'obtenir à la fois X_{Fe} et X_{Si} à partir de la droite de régression :

$$X_{Fe} \sim 0.9 \quad \text{et} \quad X_{Si} \sim 0.1$$

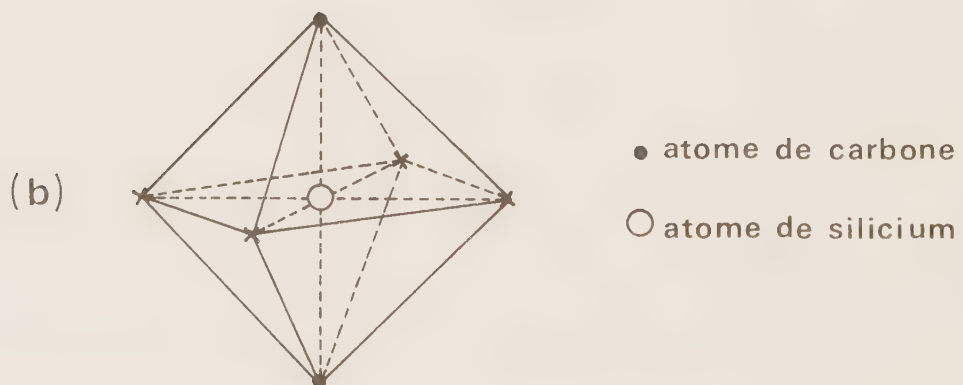
Le graphe de *la figure 28* témoigne du parfait accord quantitatif.

La valeur que nous avons trouvée du déplacement isomérique pour la classe Fe_C est très cohérente avec un modèle d'attraction carbone-silicium. En effet, ce dernier implique que la grande majorité des atomes de fer proches voisins d'un atome de carbone voisine aussi un atome de silicium dont l'influence se révèle par la valeur du déplacement isomérique, celle du carbone étant pratiquement nulle.

FIGURE 27



a) Austénite Fe-C : Parmi les six sites interstitiels voisins d'un atome de fer un seul peut être occupé.



b) Austénite Fe-C-Si : Le nombre maximum de liaisons C-Si est obtenu lorsqu'un atome de Si voit les deux sites d'insertion octaédriques alignés avec lui occupés par des atomes de carbone.

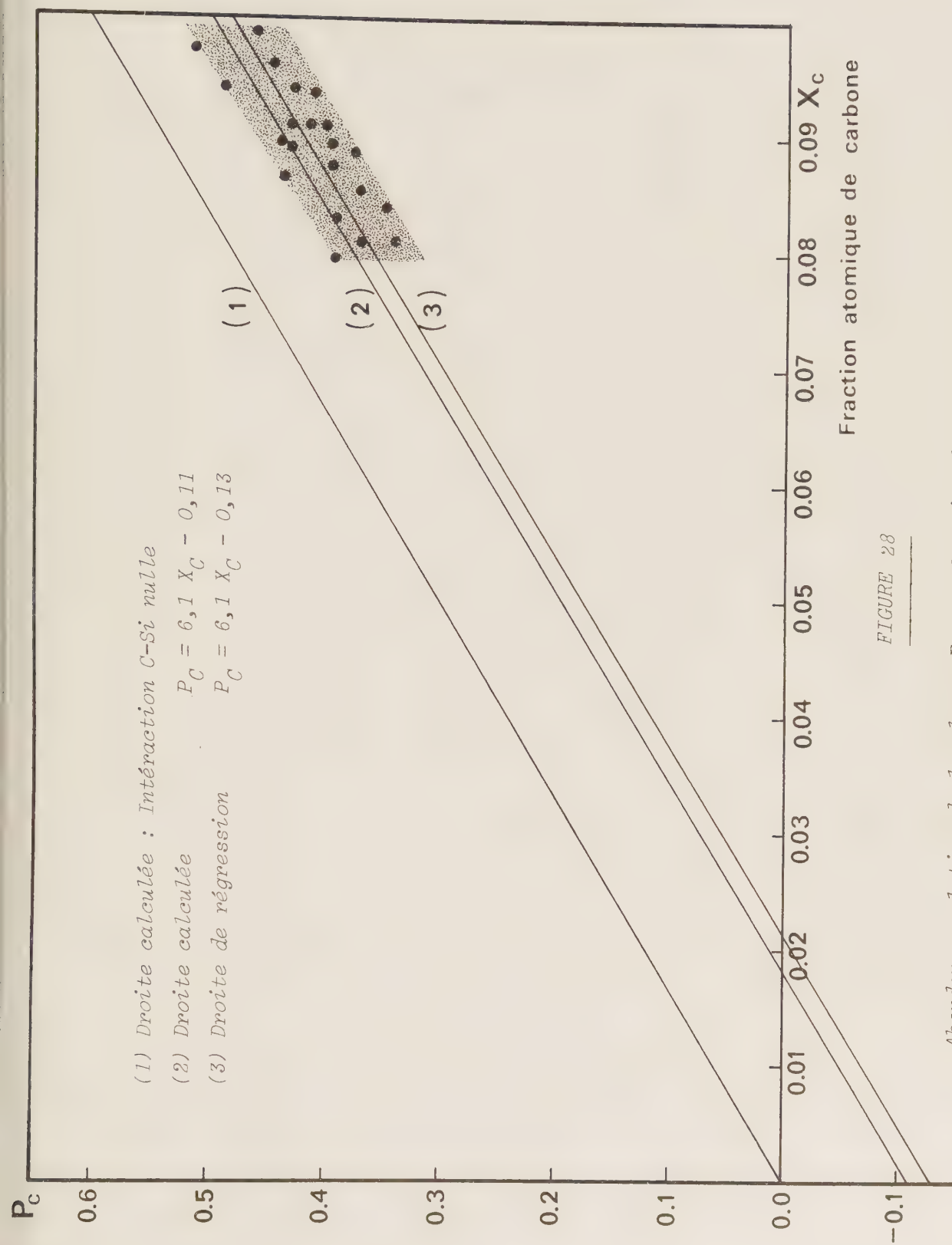


FIGURE 28

Abondance relative de la classe Fe_C en fonction de la teneur de l'austénite en carbone. Comparaison de la droite de régression à la droite calculée pour un modèle où le nombre de liaisons C-Si est maximum. Le graphique est fait pour une teneur en Si $X_{Si} = 0.10$ dans l'austénite.

L'étude par spectrométrie Mössbauer nous a incité à rechercher par d'autres méthodes si la teneur en élément substitutionnel reste inchangée dans les phases ferritiques et austénitiques au cours de la réaction bainitique. Après un maintien de 40 minutes à 420°C, un échantillon a été soumis à une analyse à la microsonde de Castaing. Nous observons (*figure 29*) sur l'émission K_{α} du silicium des variations importantes de l'intensité. L'austénite s'enrichirait considérablement en silicium lors de la transformation. Le faisceau d'électrons excite un volume sphérique de diamètre moyen de 4 μm . On remarque sur *la figure 29* que les plages de ferrite présentent un segment de balayage moyen de 2 μm . En conséquence, la diminution observée de l'intensité du rayonnement K_{α} du silicium lorsque l'on traverse une plage de ferrite est surévaluée puisqu'il est impossible d'éviter d'exciter l'austénite environnante. Cette diminution est d'ailleurs d'autant plus importante que la plage de ferrite est plus large. Enfin, il fait peu de doute que l'on observe également un enrichissement localisé de silicium dans l'austénite au voisinage immédiat des aiguilles ferritiques. La partition du silicium mise ainsi en évidence est qualitative en raison des difficultés expérimentales énoncées. Elle est néanmoins suffisamment marquée pour que l'on puisse estimer qu'à la fin de la première étape la teneur en silicium de l'austénite est sensiblement le double de celle de la ferrite. Compte tenu des évaluations précédentes, l'austénite originelle de teneur 7.5 % Si passe à une teneur d'environ 10 % Si celle de la ferrite bainitique vaut 5 % at. en fin de première étape.

Nos résultats montrent qu'il ne faut pas généraliser que la réaction bainitique n'entraîne pas de ségrégation des éléments substitutionnels (38, 63). Néanmoins, ces résultats nous ont suffisamment surpris, à cause de la très faible diffusivité du silicium ($D = 0.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 420°C), pour que nous estimions nécessaire de les discuter dans l'annexe n° III.

III - EXTRAPOLATION DES COURBES D'EQUILIBRE AUSTENITE $\rightarrow$ FERRITE PROEUTECTOÏDE VERS LE DOMAINE METASTABLE.

La décomposition de l'austénite métastable selon la réaction $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$ a lieu habituellement lors de la formation de la ferrite proeutectoïde en équilibre avec une austénite plus riche en carbone que l'austénite initiale. L'apparition de cémentite au dessous de la température eutectoïde Ae_1 à 723°C empêche de connaître expérimentalement les courbes $X_{\alpha/\gamma}$ et $X_{\gamma/\alpha}$ qui fournissent les teneurs en carbone des phases ferritiques et austénitiques. Il importe néanmoins

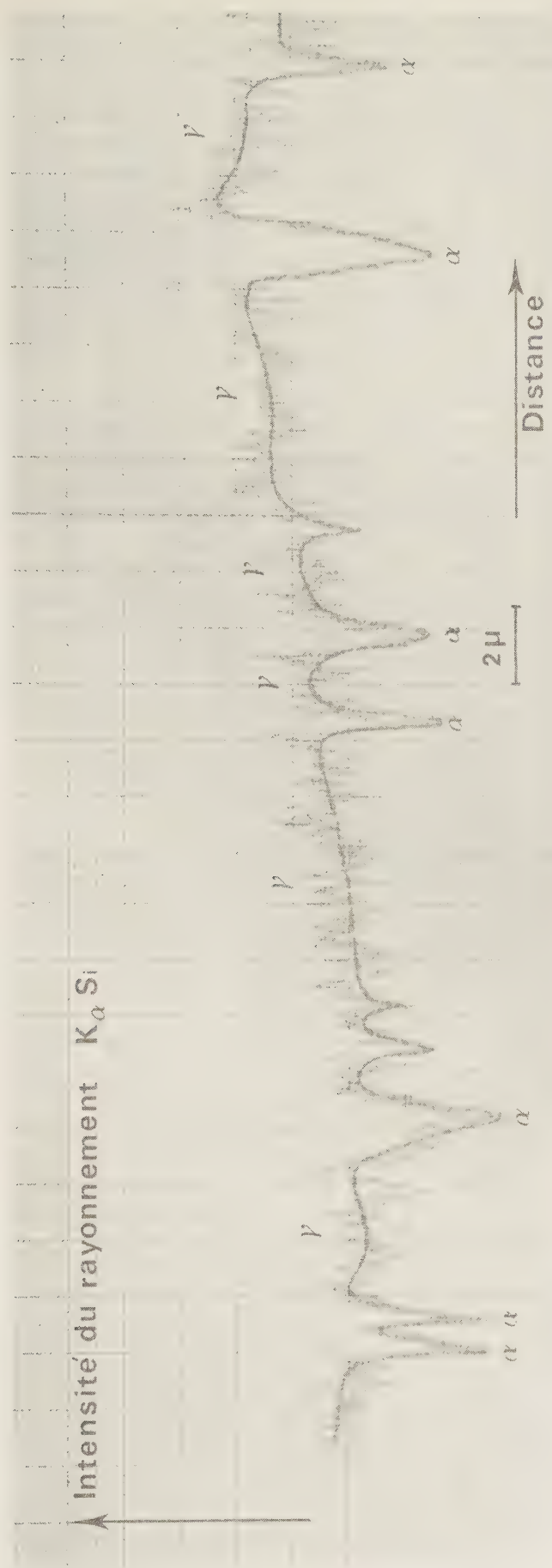


FIGURE 29

Enregistrement obtenu par balayage à la microsonde de Castaing (rayonnement K_{α} du Si) sur un échantillon ayant subi la réaction bainitique pendant 40 minutes à 420°C . Le faisceau d'électrons incident est parallèle à l'axe des aiguilles ferritiques.

d'appréhender ces courbes si l'austénite est portée brutalement à une température inférieure à A_{e1} . Lors d'une trempe bainitique, on peut en effet envisager que la formation de carbures est partiellement inhibée pour des raisons cinétiques. Nous avons vu dans le premier chapitre que de nombreux auteurs assimilent la formation de la bainite à celle d'une ferrite proeutectoïde, accessoirement suivie d'une précipitation de carbures. Si, par contre, la transformation bainitique est effectivement initiée par un processus martensitique, il importe de connaître en fonction de la concentration X en carbone, la courbe qui représente la température T_0 , où ferrite et austénite de même composition sont en équilibre.

L'extrapolation des courbes $X_{\alpha/\gamma}$ et $X_{\gamma/\alpha}$ aux températures inférieures à la température eutectoïde ainsi que la détermination de la courbe T_0 ont fait l'objet de plusieurs études théoriques (9, 23, 64-67) qui toutes se basent sur un modèle de thermodynamique statistique des solutions solides interstitielles développé initialement par C. Zener (64).

Nous allons rappeler les hypothèses qui ont été émises lors de l'élaboration de ces modèles et les conclusions auxquelles elles ont mené. Nous verrons qu'il est alors possible d'utiliser les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et de choisir plus volontiers certaines conclusions.

Tous les modèles suivent la même démarche : ils se basent sur le calcul de l'énergie libre (confondue avec l'enthalpie libre dans le cas d'un solide) en fonction de la température et de la composition. On considère comme indépendantes les trois contributions à l'énergie libre : celle qui provient des constituants Fer et Carbone fictif, celle qui provient du mélange de ces constituants et comporte l'énergie d'interaction électronique et élastique, les termes entropiques, électronique et de vibration etc..., et enfin, celle de l'entropie de configuration des interstitiels dans le réseau du fer. L'énergie libre est alors calculée à la fois pour la phase ferritique et austénitique.

De toutes ces contributions, seule la dernière peut être explicitée complètement par le calcul statistique. Elle dépend uniquement de la composition de l'alliage. Les autres contributions, difficiles à évaluer, dépendent à la fois de la composition et de la température. On peut néanmoins les approcher par un développement en séries dont les constantes sont inconnues. Ces dernières sont alors obtenues si l'on ajuste l'activité du carbone aux résultats expérimentaux disponibles dans la région du domaine de stabilité austénite-ferrite.

Les modèles proposés se différencient uniquement par la manière dont est calculée l'entropie de configuration et par les paramètres thermodynamiques que l'on ajuste aux données expérimentales. A titre d'exemple, nous rappelons dans l'annexe I, l'article de Kaufman, Radcliffe et Cohen (23) pour illustrer les difficultés d'ajustement qu'impliquent de tels calculs. Puis nous faisons ici appel à la discussion de Aaronson, Domian et Pound (68) qui présente pour chaque modèle l'ajustement optimal. De cette discussion, une écriture unifiée permet de comparer facilement les formules des paramètres thermodynamiques. Ainsi l'activité du carbone dans l'austénite a_Y s'exprime sous les formes suivantes :

$$\ln a_Y = \ln \frac{x_Y}{1 - (2 + S_Y)x_Y} + \frac{C + DT}{RT} \quad (\text{KRC})$$

dans le modèle de Kaufman, Radcliffe et Cohen (KRC) (23)

$$\ln a_Y = \ln \frac{x_Y}{1 - [2 + 12 (1 - e^{-\frac{W_Y}{RT}})] x_Y} + \frac{C + DT}{RT} \quad (\text{DS})$$

dans le modèle de Darken et Smith (DS) (65).

$$\begin{aligned} \ln a_Y = & 5 \ln \frac{1 - 2x_Y}{x_Y} + \frac{W_Y}{RT} \\ & + 6 \ln \frac{\{ [1 - 2 (1 + 2 J_Y)x_Y + (1 + 8 J_Y)x_Y^2]^{1/2} - 1 + 3 x_Y \}}{\{ [1 - 2 (1 + 2 J_Y)x_Y + (1 + 8 J_Y)x_Y^2]^{1/2} + 1 - 3 x_Y \}} \\ & + \frac{C + DT}{RT} \quad (\text{LFG}) \end{aligned}$$

dans le modèle de Lacher, Fowler et Guggenheim (LFG) (66, 67)

où,

- x_Y : fraction molaire du carbone dans l'austénite
- S_Y : nombre de sites exclus au voisinage d'un atome interstitiel
- W_Y : énergie d'interaction entre paires d'atomes de carbone voisins
- $J_Y = 1 - e^{-\frac{W_Y}{RT}}$ = probabilité pour un site au voisinage d'un interstitiel d'être exclu.

Dans le modèle de KRC, appelé souvent modèle géométrique (voir annexe I) on suppose que chaque atome de carbone exclut un certain nombre des 12 sites interstitiels qui entourent le site octaédrique occupé (structure c.f.c.) Dans le modèle de D.S., appelé souvent énergétique, le calcul de la fonction de partition introduit l'expression $\exp(-W_Y/RT)$ où W_Y est l'énergie nécessaire pour placer un atome de carbone dans un site qui possède un proche voisin. Nous remarquons aussitôt que les deux modèles sont équivalents si l'on pose

$$S_Y = 12 \left(1 - e^{-\frac{W_Y}{RT}} \right) = 12 J_Y$$

dont la signification physique devient évidente.

Enfin le modèle de LFG envisage un raffinement supplémentaire au modèle de KRC en tenant compte dans le calcul des configurations du chevauchement possible entre les zones d'influence de plusieurs interstitiels.

Utilisant les résultats expérimentaux de Smith (69) qui expriment a_Y en fonction de x_Y à partir des équilibres effectués avec des mélanges CO/CO_2 et CH_4/H_2 , Darken et Smith (65) trouvent pour W_Y la valeur moyenne de 1.5 Kcal/mole, Scheil (70, 71) et KRC (23) choisissent $S_Y = 4$ comme valeur donnant le meilleur accord entre l'équation (KRC) et les données de Smith (69) obtenues avec le mélange CO/CO_2 . Préférant une technique d'ajustement à l'ordinateur de l'équation (D.S.) avec les mêmes données, Aaronson et coll. (68) trouvent une valeur sensiblement constante pour $\frac{W_Y}{T} \sim 1$, soit $S_Y \sim 4.7$. Enfin, si l'on utilise l'équation (LFG), Aaronson et coll (68) trouvent une valeur optimale pour $J_Y = 0.474$.

Une fois ces paramètres obtenus, le calcul de la courbe d'équilibre $x_{Y/\alpha}$, extrapolation de la courbe Ae_3 , se fait en suivant la méthode de Johansson (72) et KRC (23) (voir annexe I). La figure 30 représente ces courbes selon l'hypothèse adoptée. Nous y trouvons, les deux courbes limites lorsque $s_Y = 0$ et $s_Y = 12$ c'est-à-dire les cas extrêmes où les atomes de carbone n'ont aucune interaction entre eux ($W_Y = 0$) ou au contraire se repoussent fortement ($W_Y = \infty$). Sont également compilées les optimisations des modèles de D.S., K.R.C., L.F.G.

Aaronson et coll (68) remarquent fort justement que ces différentes courbes donnent un ajustement satisfaisant pour les températures supérieures à l'eutectoïde Ae_1 , là où justement sont connues les données expérimentales de Smith (69). Aussi est-il difficile de les départager à ce niveau. Par contre, elles divergent considérablement les unes des autres à plus basses températures, là où il serait

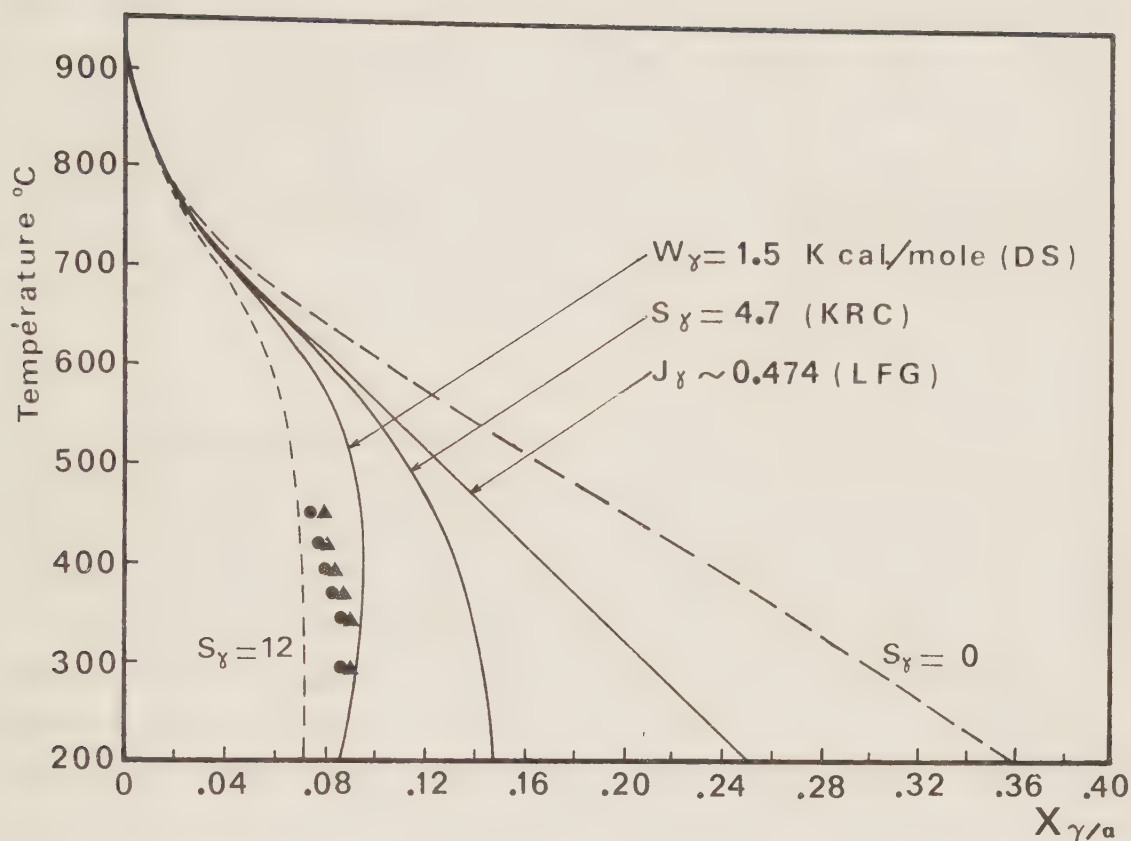


FIGURE 30

Courbes $X_{\gamma/\alpha}$ d'équilibre austénite-ferrite extrapolées à des températures inférieures à celle de l'eutectoïde (723°C), selon différents modèles thermodynamiques (23, 65 -68). Les points expérimentaux déterminés lors de cette étude y figurent également.

- Pour une teneur de 7.5 % at. Si dans l'austénite
- ▲ Pour une teneur de 10 % at. Si dans l'austénite.

bien utile d'avoir un critère pour les départager.

Il est tentant de proposer que les courbes de solubilité du carbone dans l'austénite, telles que nous les avons déterminées, constituent ce critère. Nous sommes naturellement conscients des erreurs que cette proposition peut apporter puisque l'alliage que nous avons utilisé contient une teneur non négligeable de silicium qui évite la formation prématurée de carbures. L'activité du carbone est donc certainement différente dans une matrice Fe-Si et dans une matrice de fer pur. Si nous faisons abstraction de ce premier fait, nous devons aussi nous assurer que nous avons bien atteint l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire si le temps de réaction ne devient long au point de ne pouvoir atteindre réellement l'équilibre. Nous verrons dans le chapitre V l'étude cinétique détaillée de la réaction. Les temps mis en oeuvre pour l'accomplissement de cette dernière sont suffisamment courts pour qu'on puisse estimer l'équilibre pratiquement atteint surtout aux températures les plus élevées et la diffusion du carbone est bien suffisamment rapide.

Sur la figure 30, nous avons noté les données expérimentales que nous avons obtenues. Nous constatons que, dans le faisceau des courbes théoriques que nous avons discutées plus haut, ces points se placent sur une courbe où la répulsion carbone-carbone est très efficace. L'énergie de répulsion W_{γ} est beaucoup plus élevée que la valeur de 1.5 Kcal/mole obtenue par D.S. (65) et le coefficient d'exclusion S_{γ} est voisin de 10. Si nous considérons l'influence du silicium, il semblerait selon Aaronson et coll (73) que la répulsion entre atomes de carbone dans les austénites ternaires est diminuée par l'addition de silicium. En conséquence, le coefficient S_{γ} serait dans l'austénite Fe-C encore plus élevé : chaque atome de carbone serait donc isolé. Cette hypothèse a été démontrée directement par spectrométrie Mössbauer (58, 60). Le recoupement entre nos résultats et les modèles statistiques confirme donc le dépouillement des spectres Mössbauer de l'austénite (58).

LES CARBURES DE LA DEUXIEME ETAPE ET LA FERRITE BAINITIQUE APRES GRAPHITISATION

I - LES CARBURES DE LA DEUXIEME ETAPE DE LA TRANSFORMATION BAINITIQUE

On pourrait considérer que l'étude de la deuxième étape de la transformation bainitique de l'alliage que nous utilisons ne correspond plus à la réaction bainitique proprement dite. Tout n'est ici que question de vocabulaire et nous estimons plus raisonnable d'éviter une controverse sémantique inutile. En effet, il faut savoir si l'on appelle transformation bainitique l'ensemble des réactions qui permettent d'obtenir un produit constitué de ferrite et de carbures (définition micrographique de la bainite) ou si l'on sélectionne parmi les processus celui qui donne à la bainite son caractère original : aspect de relief et aspect diffusionnel. Aussi, allons-nous examiner les carbures constituants de la deuxième étape de la transformation dont l'intérêt provient principalement de leur absence au début de la réaction en raison de l'action du silicium que nous préciserons plus loin.

En fin de première étape, le mélange d'austénite et de ferrite est métastable face à l'apparition de carbures. Un maintien isotherme plus prolongé ou un chauffage conduisent à la précipitation de carbures à partir de la ferrite et à la décomposition de l'austénite en ferrite et carbures. Cette décomposition ne survient pratiquement pas aux températures inférieures à 400°C ; aux alentours de 420°C, elle requiert une durée voisine de trois jours ; elle devient pratiquement immédiate dès qu'on se trouve à une température plus élevée que la limite supérieure du domaine bainitique. Dans ce dernier cas, la dilatométrie différentielle (*chap. II, § IV, 1*) montre que la décomposition de l'austénite lors du chauffage survient dès 455°C ; ceci constitue une preuve supplémentaire que dans le domaine bainitique austénite et ferrite se trouvent dans une situation métastable puisque en dehors de ce domaine l'équilibre est rompu.

J.M. Schissler (38) a étudié par microscopie électronique l'évolution de la deuxième étape dans un alliage proche du nôtre (1.02 % C - 3,9 % Si) et à la température de 420°C. Il remarque que la ferrite perd son aspect aciculaire dès la fin de la première étape alors que des carbures commencent à se former à l'interface ferrite-austénite. La décomposition démarre aux joints de grains pour progresser vers l'intérieur tout en créant carbure et ferrite.

Le vieillissement de la ferrite bainitique se manifeste par une précipitation plus fine de carbures. Elle ne survient qu'une fois la décomposition de l'austénite très amorcée. J.M. Schissler (38) a montré par microdiffraction électronique que ce carbure est le silicocarbure connu sous le nom de Konoval (41). De maille orthorhombique, il a pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 8.8 \text{ \AA} \\ b &= 9.0 \text{ \AA} \\ c &= 14.4 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le carbure qui provient de la décomposition de l'austénite est un carbure nouveau qu'a le premier identifié J.M. Schissler. Ce dernier lui attribue une maille orthorhombique de paramètres

$$\begin{aligned} a &= 6.5 \pm 0.1 \text{ \AA} \\ b &= 7.7 \pm 0.1 \text{ \AA} \\ c &= 10.4 \pm 0.1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous avons voulu caractériser par d'autres méthodes les carbures précipités au cours de la deuxième étape de la réaction bainitique. Ainsi avons-nous utilisé l'analyse thermomagnétique, la diffraction aux rayons X, la spectrométrie Mössbauer. Enfin, nous avons procédé à l'analyse chimique des carbures. L'évolution des carbures au chauffage que ce soit avec des échantillons massifs ou extraits a également été examinée.

Nous avons procédé à l'extraction des carbures par voie chimique. Nous dissolvons la matrice dans une solution d'acide nitrique et d'alcool éthylique (40 cm³ d'acide nitrique - 60 cm³ d'alcool éthylique). Ce réactif attaque énergiquement la ferrite évitant les carbures (74). L'échantillon est immergé dans le réactif pendant deux minutes, puis lavé à l'alcool et séché. On recueille les carbures déchaussés à la surface de l'échantillon que l'on gratte légèrement. Ce procédé se répète jusqu'à ce qu'on obtienne la quantité de carbures désirée.

1 - Etude des carbures par diffraction des rayons X

La figure 31 représente les enregistrements aux rayons X d'un échantillon ayant subi la réaction bainitique à 420°C pendant trois jours (a) et des carbures extraits de cet échantillon (b).

Sur le premier cliché (a) on remarque l'absence complète d'austénite. Nous retrouvons les raies caractéristiques de la ferrite auxquelles s'ajoutent celles d'un produit mal cristallisé. Le cliché (b) effectué sur les carbures extraits montre des raies mieux définies, mais peu intenses. Leur absence aux angles plus faibles et plus grands que ceux du domaine du cliché (b) prouve bien que les carbures sont très fins et mal cristallisés. Il faut aussi remarquer que toutes les raies observées sont celles du carbure ; aucune trace de ferrite n'est décelable. En effet, toute trace de ferrite serait identifiée par des raies aux plus grands angles. La spectrométrie Mössbauer exclut aussi, comme nous le verrons par la suite, cette éventualité.

Des clichés très précis aux rayons X des carbures que nous avons extraits, ont été effectués par J.P. Sénateur en utilisant le rayonnement du Cr et du Fe ; ils permettent de calculer une quinzaine de distances réticulaires qui sont données dans le tableau ci-dessous :

	<u>$d \text{ (Å)}$</u>	<u>Intensité relative</u>
1	2.557	tf (-)
2	2.291	tf
3	2.245	m
4	2.160	m
5	2.142	tf
6	2.079	m (-)
7	2.042	F
8	2.025	F
9	1.997	m
10	1.966	f
11	1.949	m (-)
12	1.939	
13	1.879	tf (-)
14	1.820	f (+)
15	1.795	tf

Nous avons calculé à l'ordinateur les 100 premières distances réticulaires du carbure de Pomey (32, 75), puis du carbure qui provient de la décomposition de l'austénite en se basant sur les paramètres qu'a proposés J.M. Schissler, enfin celles des autres carbures de fer connus.

L'éventualité du carbure de Pomey est exclue avec certitude. Il est probable que ce dernier provienne de la décomposition d'une austénite enrichie en carbone qui contient moins de silicium que notre alliage et est plus alliée à d'autres éléments, tels que Mn et Ni. En effet, le carbure de Pomey a été obtenu récemment (76) comme produit de la décomposition d'une austénite enrichie (1.7 % C) provenant de la réaction bainitique à 400°C d'un acier à 0.63 % C, 0,89 % Mn, 0.036 % Si, 0.15 % Ni, et 0.31 % Cr.

Si nous comparons les distances réticulaires que nous avons déterminées expérimentalement aux distances réticulaires calculées à partir des paramètres proposés par J.M. Schissler, nous remarquons que, presque toutes les distances expérimentales peuvent avoir plus ou moins une correspondance avec celles que nous avons calculées. Néanmoins l'indigage de notre cliché est impossible. En effet, les paramètres proposés par Schissler sont tels qu'on obtient pratiquement un spectre continu de valeurs calculées, à la fois en raison du choix de la maille et de l'imprécision de 0.1 Å sur les paramètres.

Il existe une certaine analogie avec le silicocarbure de Marles. On retrouve en effet beaucoup de distances réticulaires qui ressemblent à celles déterminées par Street et Owen (77) et par B. Vigneron (78, 79). Par contre, les intensités relatives ne sont nullement satisfaisantes.

Enfin, il ne faut pas oublier qu'en toute rigueur les carbures extraits sont de deux types : celui qui provient de la décomposition de l'austénite et le carbure de Konoval précipité dans la ferrite de première étape. Néanmoins ce dernier, en quantité négligeable, ne peut être ici décelé.

Nous avons essayé de faire coalescer les carbures, soit dans l'échantillon bainitique soit, une fois extrait, dans une ampoule scellée sous vide. Dans l'échantillon massif un chauffage prolongé d'une semaine à une température inférieure à 420°C ne provoque aucun changement. Au contraire, des maintiens même très courts au-dessus de 450°C transforment le carbure en cémentite, comme nous l'avons déjà vu par dilatométrie différentielle. Ainsi la *figure 32* montre-elle le cliché de diffraction des rayons X de carbures extraits d'un échantillon



FIGURE 31

Diffraction des rayons X sur un échantillon ayant subi un maintien isotherme à 420°C pendant 3 jours.

- a) Échantillon massif légèrement attaqué au nitrate d'azote.
- b) Carbures extraits.

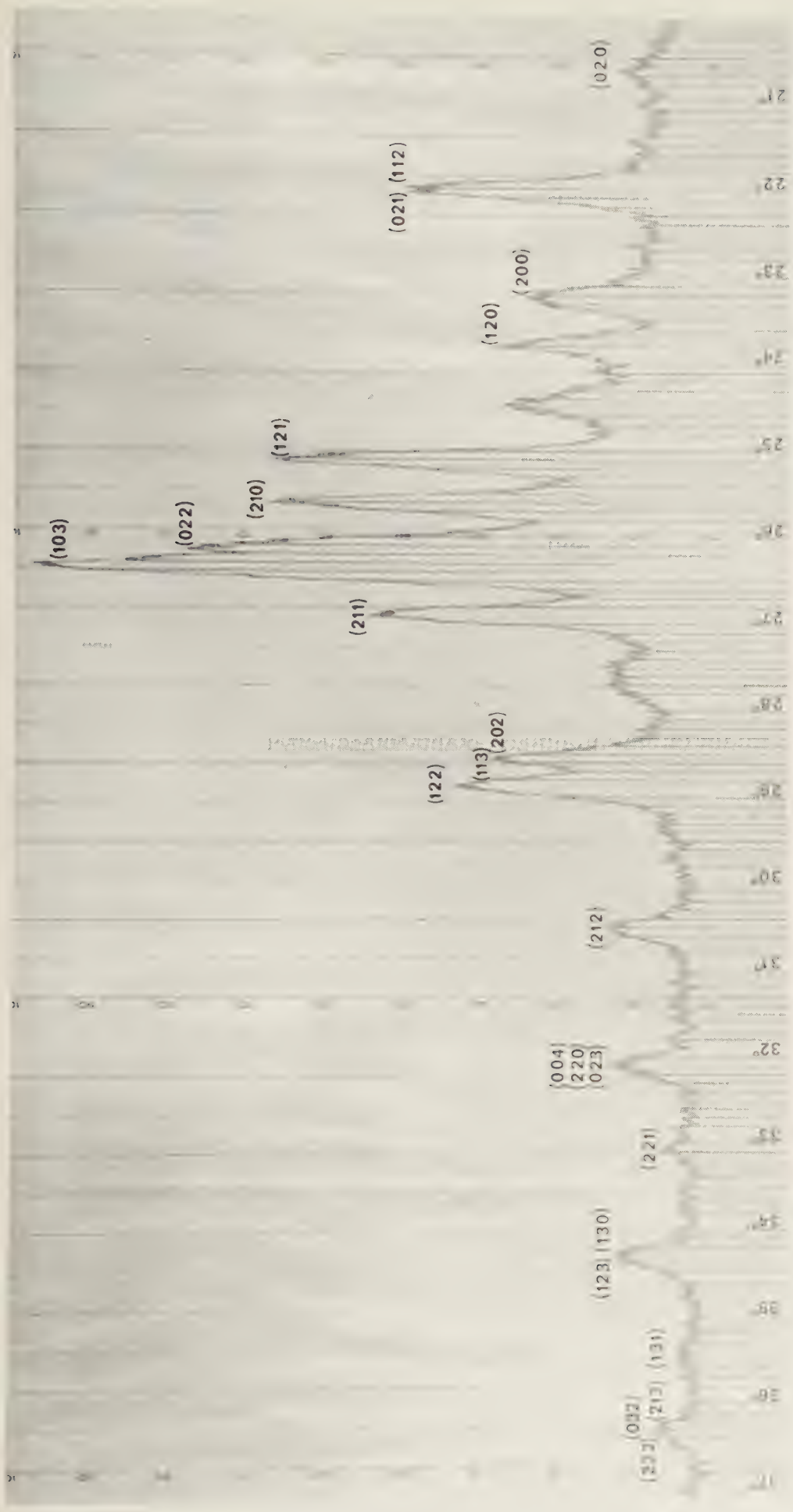


FIGURE 10

Diffraction des rayons X sur les carbures extraits à partir d'un échantillon ayant subi le traitement suivant :

3 jours à 420°C + 1 jour à 470°C. Cémentite (raies indicées)
+ un résidu d'autres carbures (raies non indicées).

qui a subi la transformation bainitique à 420°C pendant trois jours, et qui a été soumis par la suite à un chauffage de quatre jours à 470°C. Nous remarquons qu'à côté des raies de la cémentite, deux raies appartenant à une quantité non décomposée du carbure initial sont présentes, l'une entre 24 et 25° et l'autre entre 27 et 28°.

Le carbure se décompose beaucoup plus aisément dans l'état extrait. Ainsi un chauffage d'une semaine à 400°C décompose-t-il totalement le carbure pour donner un mélange de cémentite et de carbure de Hägg.

Un maintien d'une semaine à 300°C n'altère plus le carbure.

2 - Composition chimique des carbures

L'analyse chimique des carbures extraits, effectuée aux Laboratoires des Aciéries de Pompey donne les teneurs pondérales suivantes :

Fe	=	71 %
Si	=	3.8 %
C	=	5 %

L'analyse est faite séparément pour les trois éléments. Malheureusement la somme de ces trois éléments ne donne que 80 % de la masse analysée. Si l'on considère que les trois éléments se trouvent dans les carbures dans les proportions qu'indiquent les résultats de l'analyse chimique, le rapport atomique des trois éléments serait approximativement Fe: Si : C $\approx$ 9,3 : 1 : 3. Il s'agirait donc d'un silicocarbure.

Contrairement au cas de la cémentite qui ne peut contenir du silicium qu'en quantité négligeable (43, 80, 81) le carbure de la deuxième étape de la réaction bainitique en contient au moins autant que l'alliage initial. En raison de l'attraction carbone-silicium mise en évidence dans l'austénite, la formation de la cémentite devient impossible, puisque cette dernière demanderait une redistribution du silicium et du carbone dans l'alliage. Le silicocarbure qui se forme à partir de l'austénite a également des difficultés à se développer, car lui aussi exige une redistribution des éléments d'addition. Cette dernière est néanmoins moins importante que celle que requerrait la formation de cémentite. La réaction ne peut se développer que si les liaisons C-Si sont brisées, ou si le carbone draine avec lui le silicium. Un temps d'incubation long, une croissance lente et une dispersion fine des particules mal cristallisées en résultent.

3 - Etude thermomagnétique

Une étude thermomagnétique sur les carbures extraits effectuée par J.P. Sénateur, nous a permis de déterminer les points de Curie des carbures de la deuxième étape et de suivre leur évolution lors du chauffage.

La figure 33 montre les courbes d'analyses thermomagnétiques effectuées sur nos carbures extraits. Au chauffage jusqu'à 416°C (*cycle 1*) nous obtenons un point de Curie unique, situé à 415°C environ. La transformation magnétique est très étalée ; elle démarre dès 340°C. Lors du refroidissement on retrouve la même anomalie magnétique, ce qui prouve que les carbures ne sont pas décomposés. Il faut noter ici qu'on obtenait une anomalie réversible de même nature sur les courbes de dilatométrie différentielle effectuées sur des échantillons ayant subi la transformation bainitique à des températures inférieures à 300°C. Des carbures précipitaient alors durant la réaction à l'interface α/γ .

Lors d'un nouveau chauffage des carbures jusque 490°C (*2ème cycle*) on observe l'anomalie magnétique citée précédemment suivie d'une deuxième anomalie, moins marquée que la première.

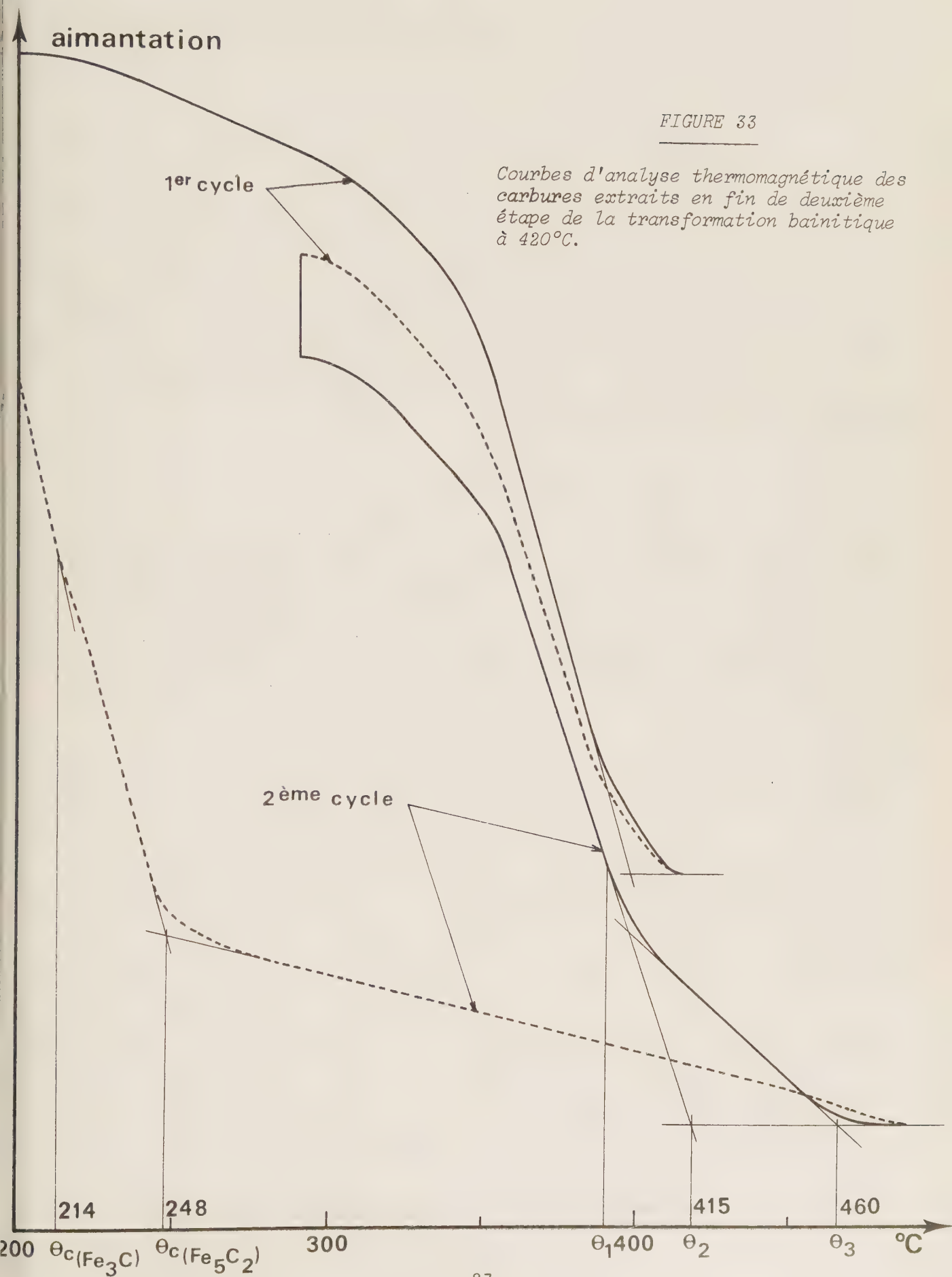
Si nous admettons l'existence d'un seul carbure, celui-ci est hétérogène et la courbe d'aimantation est dans ce cas irrégulière. La transformation magnétique s'étalerait alors entre 340 et 460°C environ. Si nous admettons au contraire l'existence de deux carbures différents, le premier point de Curie doit être de l'ordre de 400°C et l'autre voisin mais inférieur à 460°C.

Au chauffage jusqu'à 490°C les carbures sont décomposés. On obtient alors au refroidissement les points de Curie du carbure de Hägg (Fe_5C_2) à 248°C et de la cémentite (Fe_3C) à 214°C.

4 - Etude des carbures par spectrométrie Mössbauer

Le spectre de la figure 34 est obtenu à la température ambiante sur les carbures extraits d'un échantillon ayant subi un maintien isotherme de trois jours à 420°C.

Le doublet central intense est dû en grande partie au superparamagnétisme du carbure. Il est caractérisé par un effet quadropolaire $\epsilon = 0.72$ mm/s et un déplacement isomérique $\delta = 0.36$ mm/s. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues sur d'autres carbures superparamagnétiques, comme le carbure ϵ (74, 82) et la cémentite (spectre de la figure 35). Afin de nous assurer de ce



dernier point, nous avons en effet effectué le spectre Mössbauer d'une poudre de cémentite dont la distribution de taille des cristaux est très étalée. L'extraction de cette poudre s'est faite à partir d'un échantillon contenant 1,20 % C 3,5 % Ni et 0,8 % Mo, qui a subi un traitement d'austénitoformage à la température de 320°C. Nous avons bien entendu, effectué le cliché de rayons X afférant à ce carbure pour identification précise.

La partie étalée du spectre de la *figure 34* provient des particules de carbure qui dépassent la taille critique et sont donc ferromagnétiques. Les pics du spectre sont larges et correspondent à une distribution de champs, due à la finesse de grains. De ce fait, il ne nous a pas été possible de calculer le spectre à l'ordinateur que ce soit à l'aide de courbes lorentziennes ou gaussiennes. Nous pouvons néanmoins déceler l'existence de trois sites correspondant à trois environnements différents du fer, qui sont donnés sur le spectre, et dont les paramètres hyperfins sont rassemblés dans le tableau 8, en compagnie de ceux d'autres carbures de cette étude.

TABLEAU 8

Produits	Sites	Champ interne KOe	Déplacement isomérique mm/s	Effet quadru- polaire mm/s
Carbures de la bainite	Doublet central	-	+ 0.36 ± 0.02	0.72 ± 0.04
Spectre de la figure 34	A	267 ± 10	0.17 ± 0.05	0.00 ± 0.05
	B	213 ± 10	0.20 ± 0.05	- 0.06 ± 0.03
	C	197 ± 10	0.10 ± 0.05	+ 0.07 ± 0.03
-				
Cémentite super-paramagnétique	Doublet central	-	+ 0.38 ± 0.05	0.68 ± 0.03
Spectre de la figure 35	Hcem.	204 ± 3	+ 0.19 ± 0.02	+ 0.01 ± 0.02
Carbure ε (74)	Doublet central	-	+ 0.36 ± 0.01	0.78 ± 0.01
Carbures de la bainite après recuit à 470°C	Hcem.	209 ± 2	0.19 ± 0.01	-
Spectre de la Figure 36	H _A (résidu carbures bainitiques)	264 ± 5	~ + 0.20	

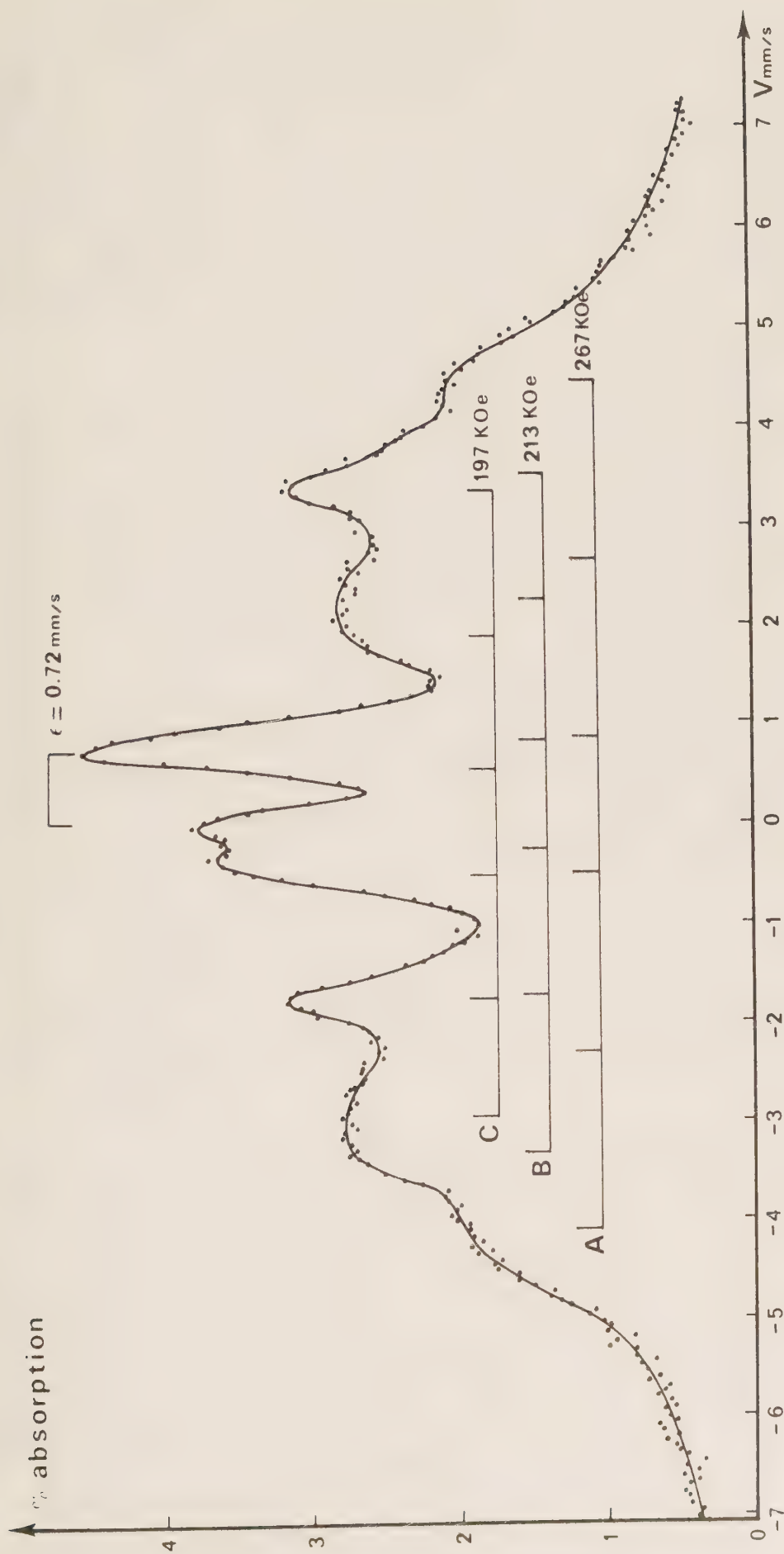


FIGURE 34

Spectre Mössbauer effectué à la température ambiante, des carbures extraits en fin de deuxième étape de la transformation bainitique à 420°C.

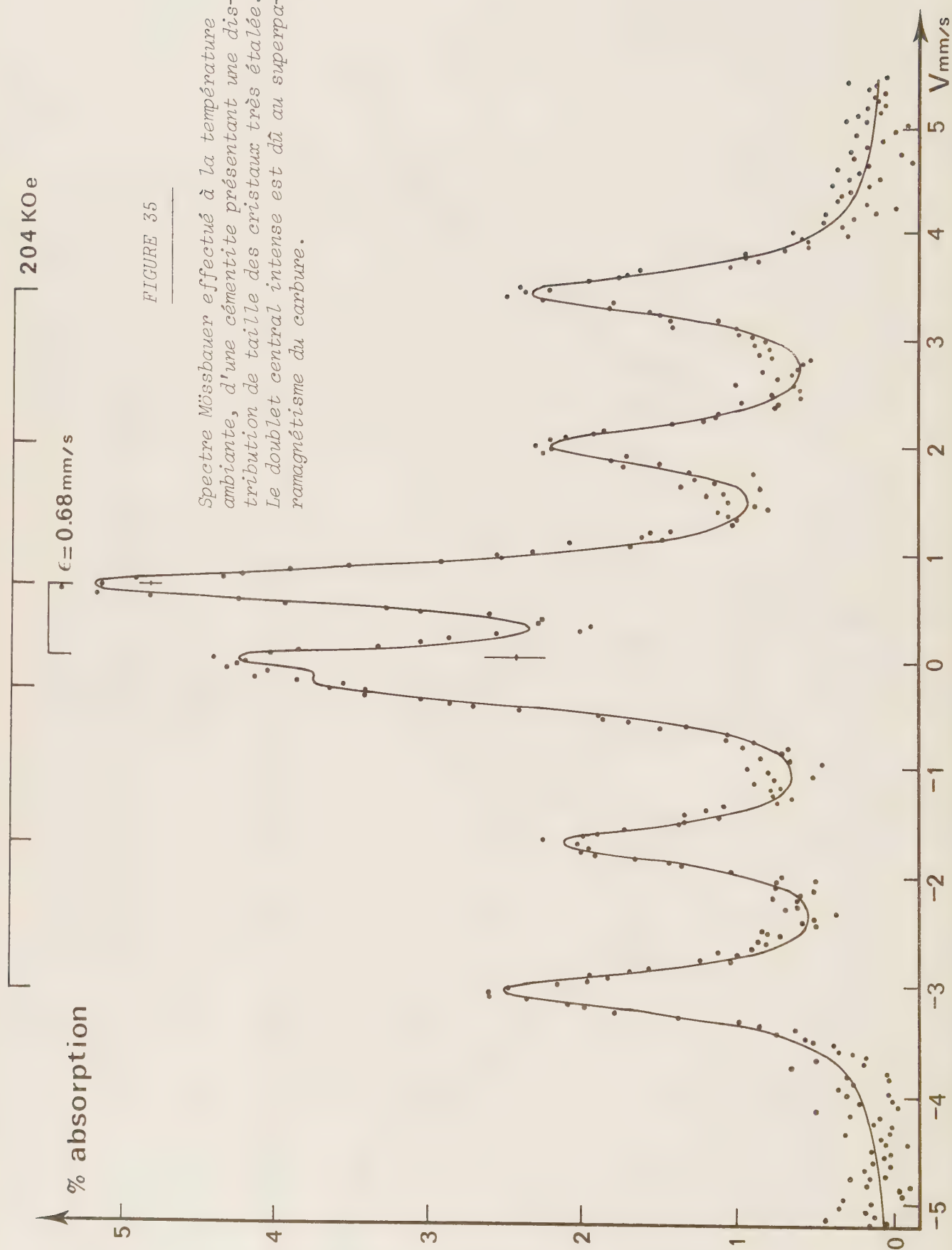


FIGURE 35

Spectre Mössbauer effectué à la température ambiante, d'une cémentite présentant une distribution de taille des cristaux très étalée. Le doublet central intense est dû au superparamagnétisme du carbure.

L'environnement A présente des pics très larges. Son champ interne moyen est $H_A = 267 \pm 10$ KOe et son déplacement isomérique $\delta_A = 0.17 \pm 0.05$ mm/s. A notre connaissance, ce champ est exceptionnellement élevé pour un carbure de fer. Nous pensons donc que l'environnement A ne peut provenir de l'action des atomes de carbone. Par contre, si nous faisons l'hypothèse que nous avons affaire à un silicocarbure, il devient fort raisonnable de l'attribuer à un environnement des atomes de silicium. Nous verrons plus loin que le même problème existe dans le silicocarbure de Marles dont l'identification est établie depuis plus longtemps que celle du carbure de la réaction bainitique (77-79, 83).

Les sites B et C, qui correspondent à des champs plus petits et assez voisins, paraissent mieux définis. Leur largeur est plus faible que celle du site A. Le site B présente un champ $H_B = 213 \pm 10$ KOe et un déplacement isomérique $\delta_B = 0.20 \pm 0.05$ mm/s, accompagné d'un léger effet quadrupolaire $\epsilon_B = -0.06$ mm/s. Enfin le site C présente un champ $H_C = 197 \pm 10$ KOe, un déplacement isomérique $\delta_C = 0.10 \pm 0.05$ mm/s et un effet quadrupolaire $\epsilon_3 = 0.07$ mm/s. Les valeurs des champs internes des sites B et C sont assez proches de celles que l'on observe dans la cémentite (208 KOe) (84, 85) et encore plus proches des champs de deux des trois sites du carbure de Hägg de synthèse, qui sont de 218 et 186 KOe (74). Cette analogie ainsi que le fait que ce carbure se transforme aisément au chauffage en cémentite (ou cémentite + carbure de Hägg, dans le produit extrait) laisse supposer qu'il est composé d'environnements prismatiques des atomes de carbone, tels qu'on les trouve dans la cémentite ou le carbure de Hägg.

Le spectre de la *figure 36* est obtenu à la température ambiante sur les carbures extraits d'un échantillon ayant subi d'abord un maintien isotherme à 420°C pendant trois jours, suivi d'un maintien à 470°C pendant quatre jours. Le cliché de diffraction des rayons X est donné *figure 32*.

Ce spectre correspond à celui de la cémentite avec un champ interne $H_{\text{cém.}} = 209 \pm 2$ KOe et un déplacement isomérique $\delta_{\text{cém.}} = 0.19 \pm 0.03$ mm/s (84,85). On y décèle néanmoins à l'extérieur des pics de la cémentite deux pics de faible intensité, correspondant à un champ interne $H_A = 264 \pm 5$ KOe et un déplacement isomérique d'environ 0.20 mm/s. Il s'agit évidemment du site A des carbures de la bainite. La transformation de ces carbures en cémentite n'a donc pas été complète. Nous avons fait la même remarque lors de l'examen du cliché de diffraction des rayons X, *figure 32*.

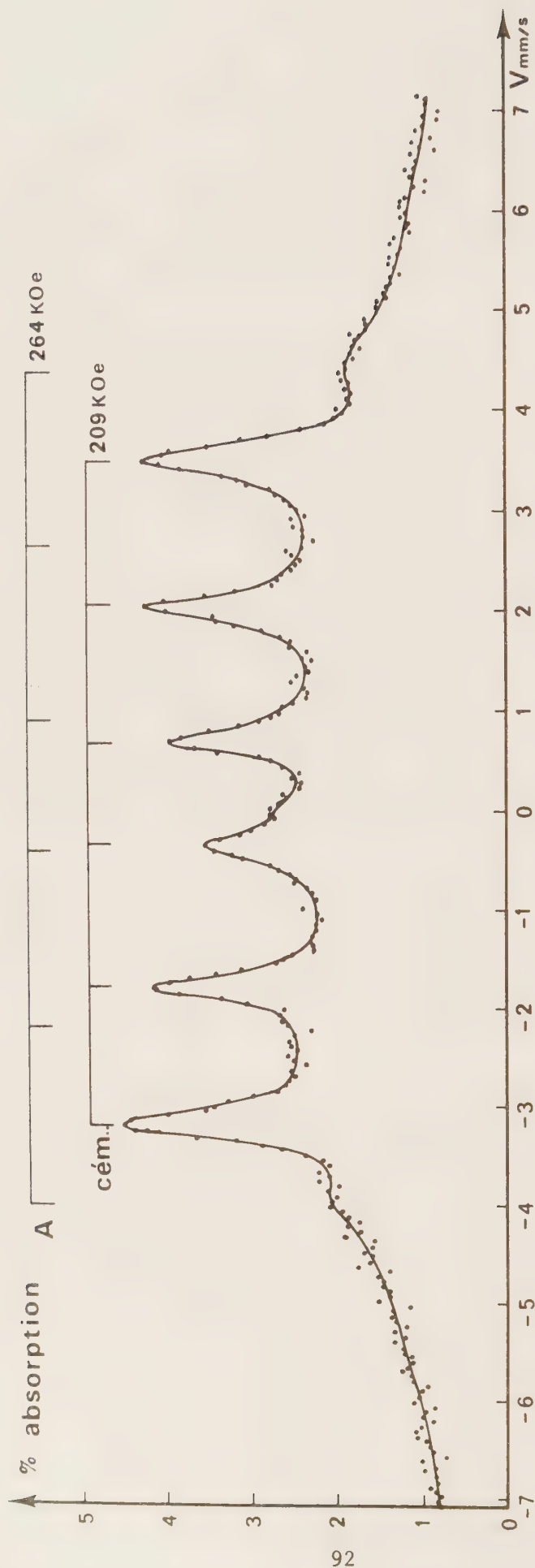


FIGURE 36

Spectre Mössbauer, effectué à la température ambiante, des carbures extraits d'un échantillon qui a subi un maintien isotherme de 3 jours à 420°C, suivi d'un recuit de 4 jours à 470°C.

Les carbures qui se forment pendant la deuxième étape de la réaction bainitique appartiennent en fait au système Fe-C-Si. En effet, l'analyse chimique met en évidence une teneur élevée en silicium, alors que l'analyse thermomagnétique et effet Mössbauer révèlent des caractéristiques étrangers aux carbures du système binaire Fe-C : point de Curie très élevé et champ interne très grand.

Ce fait nous a incité à étudier par spectrométrie Mössbauer le silicocarbure de Marles que l'on trouve volontiers dans les fontes au silicium. Le choix se justifie en raison du point de Curie assez proche de celui des carbures que nous avons décelés, et du fait que le carbure de Marles est plus ou moins bien cristallisé à l'occasion de différents traitements thermiques dans le système Fe-C-Si (77 - 79, 86).

Nous avons extrait le carbure de Marles d'un échantillon massif mis à notre disposition par B. Vigneron, selon la méthode décrite précédemment (*ch. IV, § I*), où l'on utilise alors une solution à 60 % d'acide nitrique ; la grande passivité de l'échantillon aux acides impose une telle concentration. L'échantillon provient du refroidissement rapide à partir de l'état liquide d'un alliage qui contient 7.5 % Si et 3.5 % C en poids. Il est constitué de ferrite au silicium et de carbures de Marles.

Nous avons d'abord vérifié la nature du produit extrait par diffraction des rayons X. Le cliché de diffraction prouve qu'il s'agit du carbure de Marles sans aucune trace d'une quelconque autre phase. Nous avons retrouvé toutes les raies reportées par B. Vigneron (78, 79) et avons pu les indiquer d'après les paramètres proposés par Spinat, Sénateur, Fruchart et Herpin (83). L'extraction nous a donc permis d'isoler le carbure de Marles sans le modifier.

La figure 37 donne le spectre Mössbauer à la température ambiante du carbure de Marles. Le grand nombre de sites qu'il présente nous empêche de calculer le spectre à l'ordinateur. Un dépouillement succinct permet néanmoins d'y déceler l'existence de 8 sites dont les paramètres hyperfins sont rassemblés dans le tableau 9.

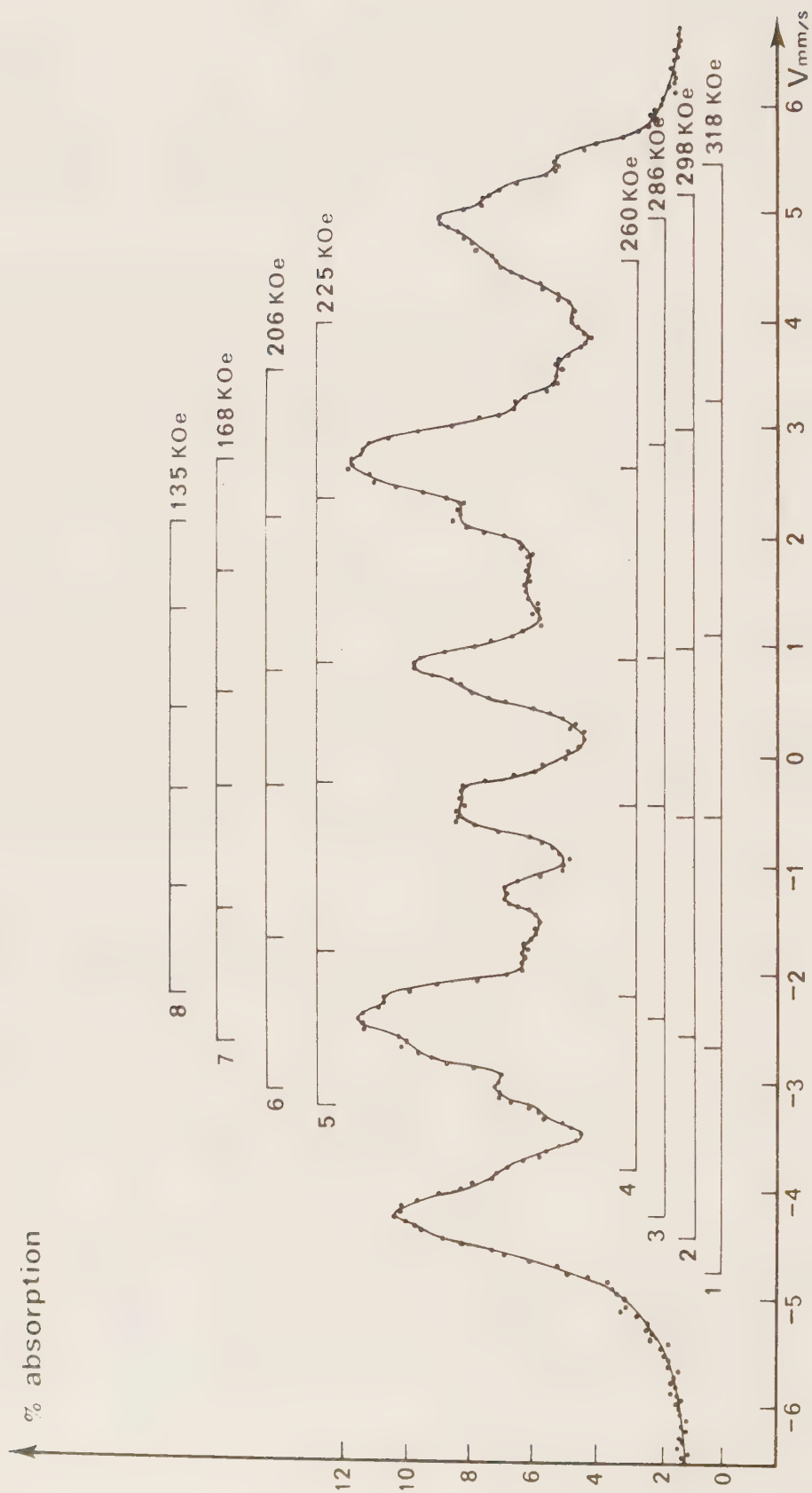


FIGURE 37

Spectre Mössbauer du carbure de Marles, effectué à la température ambiante.

TABLEAU 9

Paramètres hyperfins du carbure de Marles

Site	Champ interne H_i (KOe)	Déplacement isomérique δ_i mm/s	Effet quadrupolaire ϵ_i mm/s
1	318 ± 5	$+ 0.28 \pm 0.05$	0.025 ± 0.010
2	298 ± 5	$+ 0.26 \pm 0.05$	0.075 ± 0.010
3	286 ± 5	$+ 0.26 \pm 0.05$	0.050 ± 0.010
4	260 ± 5	$+ 0.26 \pm 0.05$	0.075 ± 0.010
5	225 ± 5	$+ 0.29 \pm 0.05$	0.050 ± 0.010
6	206 ± 5	$+ 0.21 \pm 0.05$	0.00 ± 0.02
7	168 ± 10	$+ 0.10 \pm 0.05$	0.05 ± 0.02
8	135 ± 10	$+ 0.05 \pm 0.05$	0.05 ± 0.02

Les sites 1 à 4 d'abondance relative élevée sont assez bien résolus de sorte que nous pouvons connaître avec une précision raisonnable leurs paramètres hyperfins. Leurs champs ont pour valeurs 318 ± 5 , 298 ± 5 , 286 ± 2 et 260 ± 5 KOe. Leurs déplacements isomériques sont fortement positifs et pratiquement égaux à 0.26 mm/s.

Les quatre autres environnements (5 à 8) sont de moindre abondance. Ils correspondent à des champs plus faibles dont les valeurs sont proches de celles que l'on rencontre dans les carbures du système binaire Fe-C. Leurs pics externes sont en grande partie dissimulés par les transitions médianes des quatre premiers environnements de sorte que l'indigage devient plus délicat.

Il fait peu de doute cependant que les environnements 1 à 4 doivent être associés à l'existence du silicium dans l'alliage : champ interne élevé, déplacement isomérique identique.

Les environnements 5 à 8, dont la détermination des paramètres hyperfins peut être sujette à caution dans des limites raisonnables, appartiennent aux environnements du carbone. En effet, nous remarquons que les valeurs du champ hyperfin sont proches de celles que l'on trouve à la fois dans le carbure de Hägg et dans la cémentite. Nous pouvons relier les valeurs des champs des sites 5, 7 et 8 à celles du carbure de Hägg et celle du site 6 à celle de la cémentite (voir tableau 10). Ceci ne peut que suggérer des arguments assez similaires à ceux qu'on développé Le Caer, Simon et Génin (82) lors du revenu d'une martensite Fe-C-Si à 400°C, où le carbure présente également des sites proches de ceux de la cémentite et du carbure de Hägg et où l'existence de fautes de séquence dans le plan (001) à partir de la structure de la cémentite est démontrée.

TABLEAU 10 (d'après la réf.74)

Paramètres hyperfins de certains carbures du système Fe-C

Produits	Différents sites	Champ interne (KOe)	Déplacement isomérique mm/s	Effet quadrupolaire mm/s
Fe ₃ C de synthèse (84)		208 $\pm$ 2	0.19 $\pm$ 0.02	
Fe ₅ C ₂ de synthèse	Site I	218 $\pm$ 2	0.26 $\pm$ 0.01	
	Site II	186 $\pm$ 2	0.23 $\pm$ 0.02	
	Site III	111 $\pm$ 3	0.17 $\pm$ 0.02	
Carbures extraits après revenu d'une martensite (Fe-C-Si) à 400°C	Doublet central (super param.)	-	0.36 $\pm$ 0.02	0.78 $\pm$ 0.01
	Fe _I (Fe ₅ C ₂)	215 $\pm$ 1	0.23 $\pm$ 0.02	
	Fe _{II} (Fe ₅ C ₂)	192 $\pm$ 3	0.20 $\pm$ 0.02	
	Fe _{III} (Fe ₃ C)	204 $\pm$ 1	0.21 $\pm$ 0.02	

De toute façon une étude plus systématique s'impose sur le silicocarbure de Marles. En effet, la composition chimique n'en est pas connue avec certitude. Humphrey et Owen (87) ont proposé la formule $\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{C}_3$ à partir d'analyses chimiques donnant une teneur de 6 à 8 % Si et 3.5 à 7.5 % C. Plus récemment Spinat, Sénateur, Fruchart et Herpin (83) ont proposé la formule $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ en considérant le silicocarbure de fer comme composé stoechiométrique isomorphe de $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_8\text{Si}_2\text{C}$ si $x = 1$, dont la structure est en cours d'étude. Pour notre part, au vu des deux ensembles de sites de fer que nous avons observés par effet Mössbauer, les uns relatifs au silicium et les autres au carbone, nous optons pour la formule proposée par Spinat, Sénateur, Fruchart et Herpin, puisque l'abondance des pics attribués au silicium est plus grande que celle des pics attribués au carbone.

Revenant sur le carbure que nous avons obtenu lors de la deuxième étape de la transformation bainitique, nous remarquons au contraire que l'abondance des pics attribués au carbone est plus grande que celle des pics attribués au silicium. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse chimique (§ I-2 de ce chapitre). En ce qui concerne les points de Curie, ils sont très voisins pour les deux carbures : 400°C dans notre cas et 380°C dans celui du carbure de Marles par extrapolation des points de Curie de la série isomorphe $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_8\text{Si}_2\text{C}$ (83).

III - ETUDE DE LA FERRITE DE FIN DE LA DEUXIEME ETAPE APRES GRAPHITISATION

L'étude par effet Mössbauer de la ferrite de fin de la deuxième étape après graphitisation, met clairement en évidence l'influence d'un traitement thermique sur la distribution du silicium dans la solution solide. Cette observation a déjà été envisagée sans preuve formelle, où paraît-il température de recuit et vitesse de refroidissement jusqu'à la température ambiante sont les paramètres critiques (56).

Dans le chapitre III, § II-2 nous avons expliqué pourquoi nous avons été amenés à graphitiser un échantillon bainitique. Le spectre est alors celui de la figure 20.

Un autre échantillon contenant un peu moins de silicium (3.65 % Si au lieu de 3.85 % Si) a été graphitisé dans des conditions différentes (88).

Dans le premier cas, la graphitisation est effectuée à 700°C et le

refroidissement est rapide. Dans le second cas, la graphitisation a lieu à 750°C et le refroidissement est très lent, dans le four.

Les spectres des *figures 20 et 38* présentent les six transitions nucléaires habituelles d'une ferrite. Comme nous avons expliqué dans le paragraphe II-2 du chapitre III, les atomes de silicium en substitution dans le réseau du fer créent de nouveaux environnements. Un ajustement à l'ordinateur révèle trois pics distincts dans chaque transition que nous appelons Fe_0 , Fe_1 et Fe_2 et que nous attribuons respectivement aux atomes de fer ayant dans leur voisinage immédiat aucun, un et deux atomes de silicium.

Le spectre de la *figure 20* effectué sur l'échantillon qui a été refroidi rapidement après la graphitisation, révèle les champs internes de 332 ± 1 , 309 ± 1 et 276 ± 1 KOe pour les trois pics Fe_0 , Fe_1 et Fe_2 . Les déplacements isomériques sont de 0.014 ± 0.001 , 0.047 ± 0.01 et 0.11 ± 0.02 mm/s. Ces valeurs se trouvent sur la courbe de la *figure 19* en compagnie des autres points expérimentaux des déplacements isomériques de la ferrite bainitique.

Les abondances relatives des sites Fe_0 , Fe_1 et Fe_2 calculées à partir des moyennes des abondances des pics qui correspondent aux transitions nucléaires I, II, V et VI, se comparent fort bien avec les abondances calculées pour une répartition du silicium au hasard (7.5 % Si en atomes).

Le tableau 11 résume ces résultats :

TABEAU 11

Site	Abondance relative observée	Abondance relative calculée (répartition au hasard)
Fe_0	50.5	53.6
Fe_1	36.5	34.8
Fe_2	13.0	9.9
$Fe_3 - Fe_8$	-	1.7

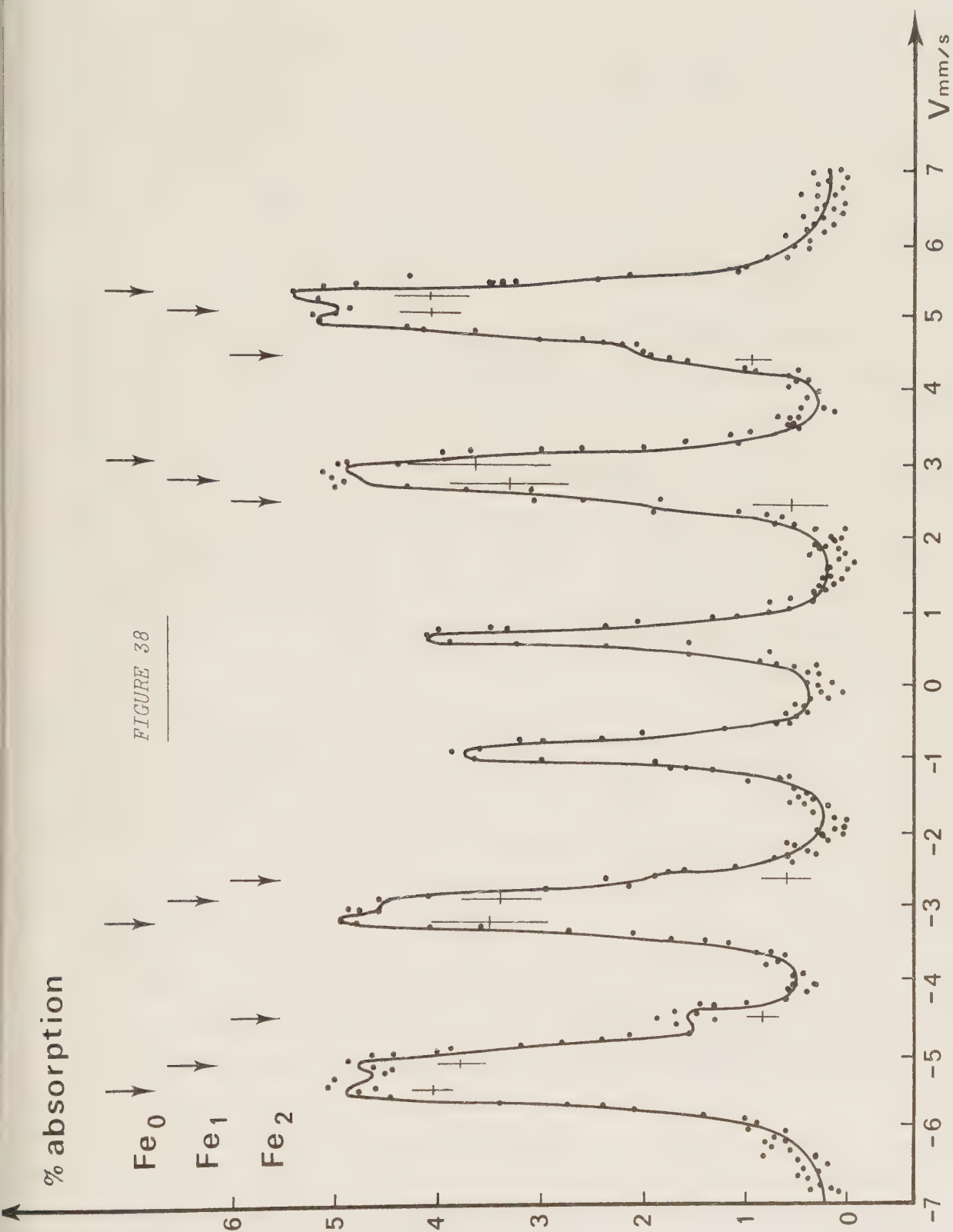


FIGURE 38

Spectre Mössbauer de l'alliage contenant 7 % at. Si effectué à la température ambiante. L'échantillon a d'abord subi une transformation bainitique à 420°C, puis une graphitisation à 750°C suivie d'un refroidissement lent dans le four.

Le spectre de la *figure 38* a été effectué sur l'échantillon qui a été refroidi très lentement à partir de la température de graphitisation (750°C) jusqu'à la température ambiante.

Les champs hyperfins qui correspondent aux sites Fe_0 , Fe_1 et Fe_2 sont de 334 ± 2 , 309 ± 2 et 278 ± 2 KOe et les déplacements isomériques de 0.030 ± 0.01 , 0.079 ± 0.025 et 0.124 ± 0.015 mm/s. Le déplacement isomérique est donc positif, il croît linéairement avec le nombre d'atomes de silicium en position de premiers voisins (*figure 39*). L'effet quadrupolaire est faible, de l'ordre de 0.03 mm/s pour les trois classes du fer.

Les abondances relatives des trois classes Fe_0 , Fe_1 et Fe_2 sont estimées à l'aide des aires des pics correspondants. Elles ont respectivement une moyenne de 44.5, 50.0 et 5.5 %, calculée à partir des quatre transitions nucléaires extérieures où la résolution à l'ordinateur a été satisfaisante. Si le silicium est réparti au hasard sur les huit sites qui entourent un atome de fer dans le réseau cubique centré, un calcul statistique simple utilisant la loi binomiale permet de prévoir comme abondances relatives respectives 55.96, 33.68 et 8.87 % pour les trois classes Fe_0 , Fe_1 et Fe_2 . Ces valeurs sont éloignées des valeurs expérimentales et prouvent que le silicium n'est pas réparti au hasard dans le réseau de la ferrite.

La littérature affirme en général que pour des teneurs en silicium inférieures à 9 % at. les alliages Fe-Si sont désordonnés (89). En effet, les études par diffraction des rayons X et des électrons n'ont jamais indiqué l'existence d'un ordre à grande ou courte distance dans le domaine de 0 à 9 % at. de silicium.

M. Fallot (90), lors d'une étude magnétique des alliages Fe-Si à différentes teneurs a remarqué que les courbes qui représentent le moment magnétique moyen et la température de Curie en fonction du taux de silicium, présentent une variation brusque de la pente pour les teneurs atomiques de 6.25 et 12.50 % Si. Il les attribue à des solutions solides ordonnées $Fe_{15}Si$ et Fe_7Si qui n'ont jamais été décelées par un moyen direct d'investigation. Une troisième variation de pente située à la teneur de 25 % at. de silicium, est attribuée sans ambiguïté à la solution solide ordonnée Fe_3Si . La *figure 40* donne d'après Fallot les mailles élémentaires des trois solutions solides ordonnées $Fe_{15}Si$, Fe_7Si et Fe_3Si .

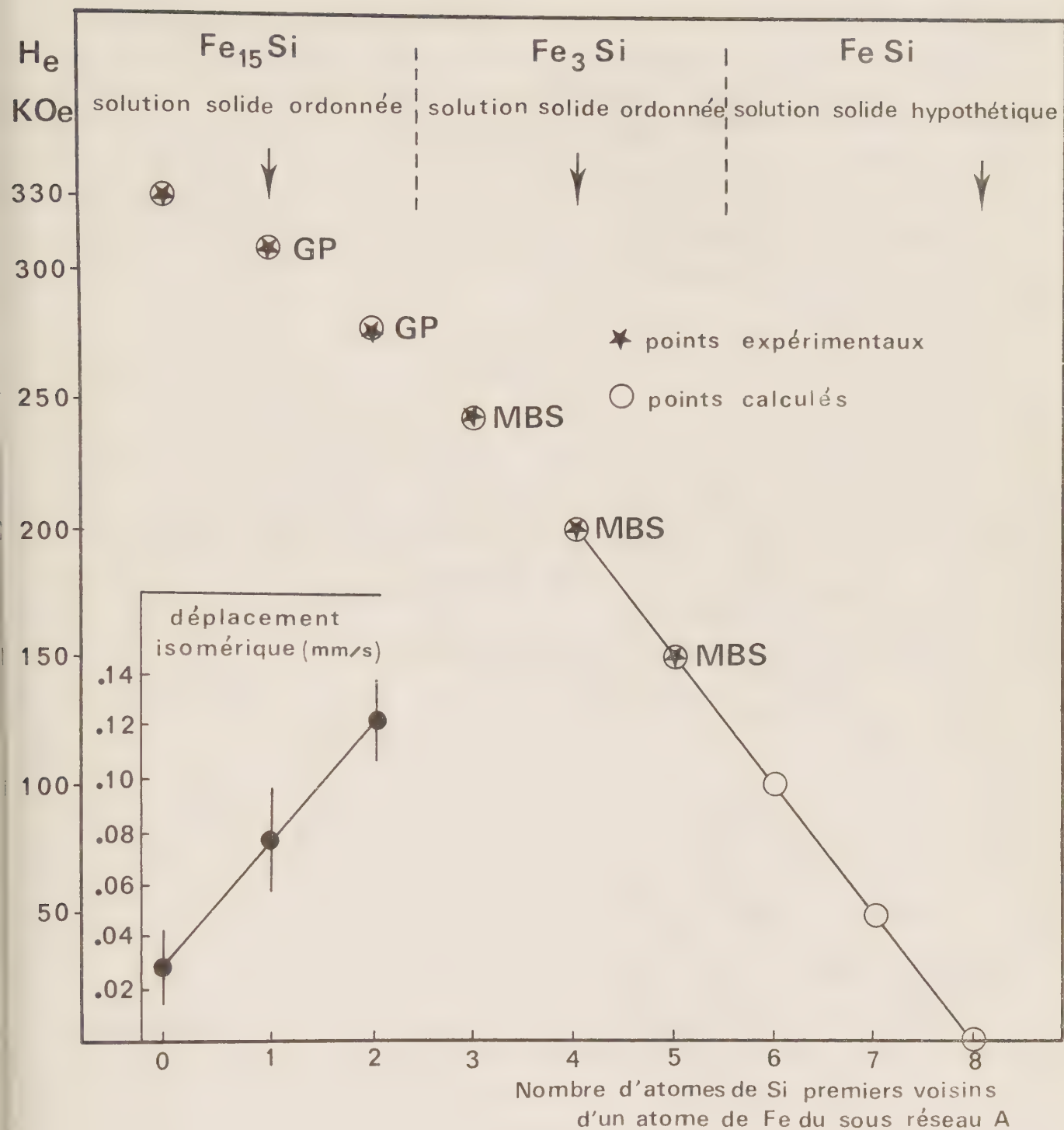


FIGURE 39

Déplacement isomérique et champ hyperfin des atomes de fer en fonction de leur environnement. Les valeurs expérimentales des champs hyperfins proviennent de l'article de M.B. Stearns (54) (MBS) et de notre étude (GP).

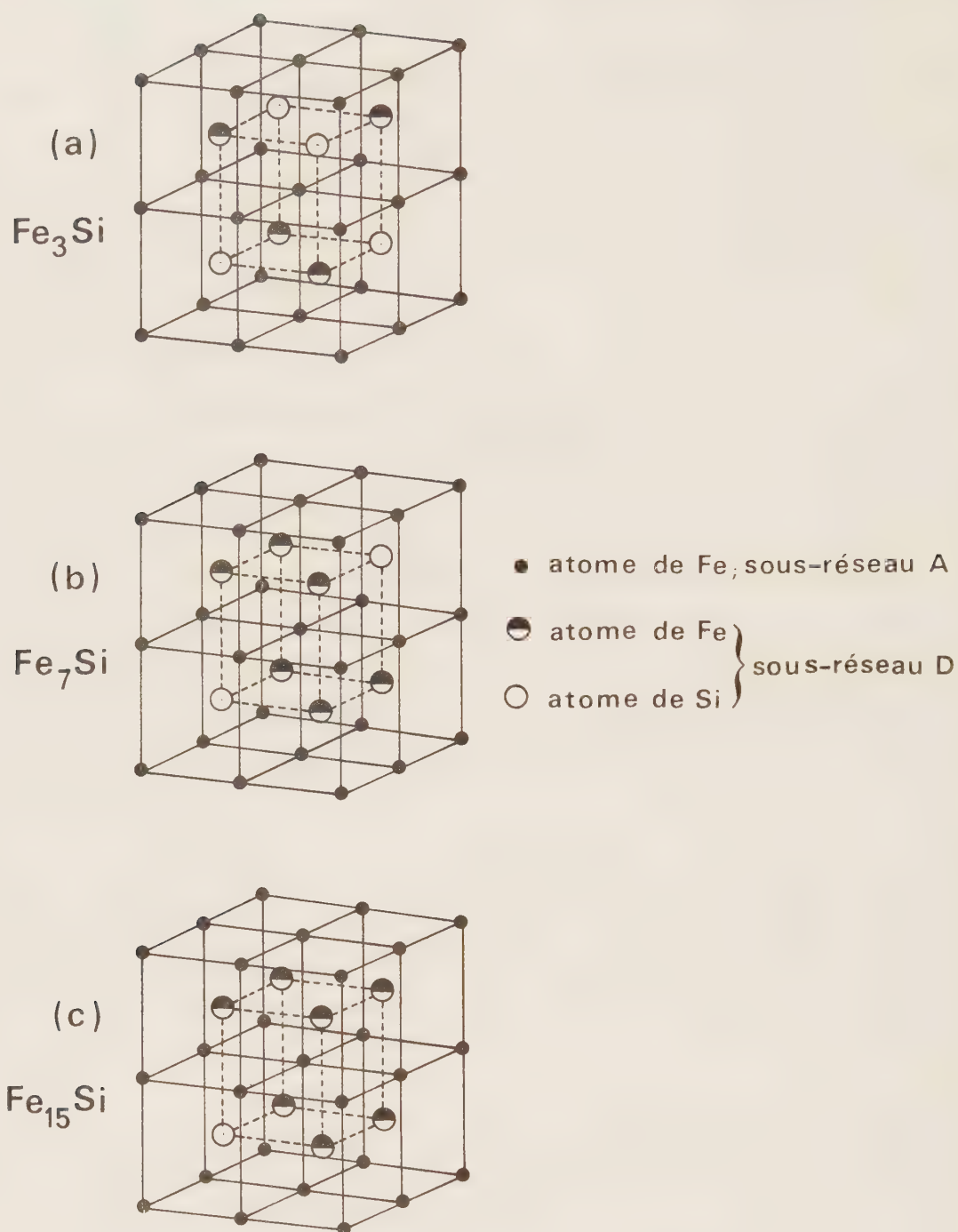


FIGURE 40

Mailles des structures des solutions solides ordonnées proposées par M. FALLOT (90).

a) Fe_3Si (25 % at.Si), b) Fe_7Si (12.5 % at.Si) et
c) Fe_{15}Si (6.25 % at.Si).

Nous avons essayé d'interpréter d'une part les abondances relatives des classes Fe_0 , Fe_1 et Fe_2 , et d'autre part la valeur des champs hyperfins qui leur correspondent, en nous basant sur un modèle d'ordre à grande distance. Le tableau 12 montre les abondances relatives des différentes configurations Fe_0 , Fe_1 , Fe_2 , $Fe_3...$ etc pour différents types d'ordre, où l'indice représente le nombre d'atomes de silicium premiers voisins d'un atome de fer. Les calculs ont été effectués pour la teneur en silicium de 7 % at., qui est celle de l'alliage utilisé. Les résultats expérimentaux y figurent également.

TABLEAU 12

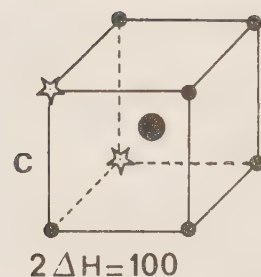
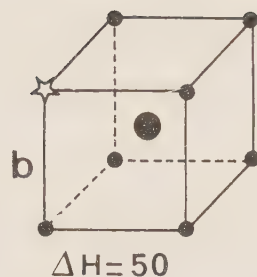
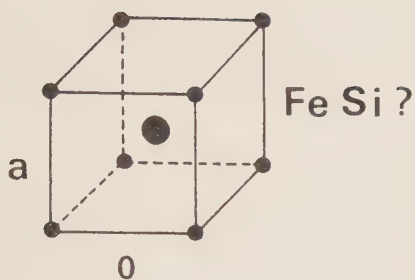
Différents sites	Solution désordonnée (7 % Si at)	Structures ordonnées				Résultats expérimentaux
		Fe ₃ Si	FeSi	Fe ₁₅ Si		
				Fe ₃ Si	Fe ₇ Si	
Fe ₀	55.96	60.69	60.20	46.24	46.24	44.5
Fe ₁	33.69	22.48	20.90	47.60	47.60	50.0
Fe ₂	8.87	13.10	12.00	5.94	6.40	5.5
Fe ₃	1.34	3.40	3.90	0.22	-	-
Fe ₄	0.12	0.33	0.70	0.00	-	-
Fe ₅ à Fe ₈	0.00	-	~ 0.00	-	-	-

Nous remarquons l'accord parfait qui existe entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour une structure de type $Fe_{15}Si$. Comme notre alliage contient 7 % at de silicium au lieu de 6.25, à la stoechiométrie, la substitution au fer du silicium en excès peut amener à la structure de Fe_3Si ou à celle de Fe_7Si . Il ne nous est pas possible de décider quelle hypothèse est correcte en fonction de nos résultats.

Nous proposons une interprétation empirique des valeurs des champs hyperfins observés. Notre approche est très différente de celle qui est proposée habituellement, par exemple par M.B. Stearns (56, 91) dans le cas des solutions solides désordonnées. Nous considérons la solution solide ordonnée hypothétique $FeSi$, cubique simple, où chaque atome de fer (sous-réseau A) est entouré de huit atomes de silicium (sous réseau D), *figure 41 a*. La couche des atomes seconds voisins des atomes de fer est constituée de six atomes de

FIGURE 41

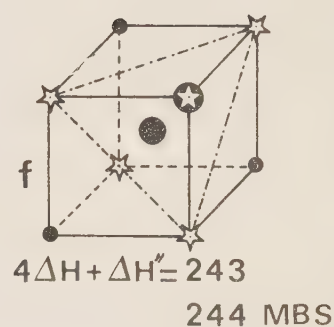
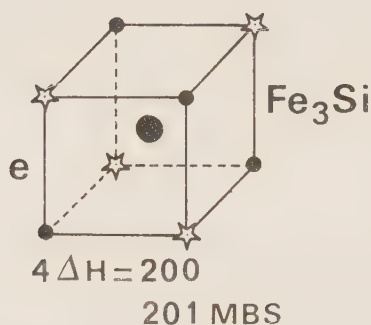
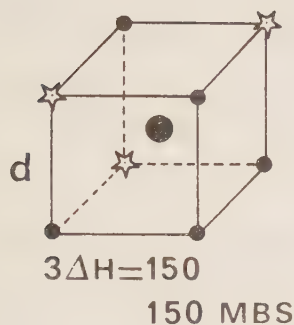
- a à i) *Interprétation des valeurs du champ hyperfin pour les environnements des atomes de fer du sous-réseau A dans les solutions solides ordonnées des alliages Fe-Si, en fonction des contributions ΔH , $\Delta H'$, $\Delta H''$ dues aux atomes de fer premiers voisins du sous-réseau D.*
- j) *Projection sur le plan (111) des atomes du sous-réseau D, qui entourent un atome de fer résonnant du sous-réseau A.*
- k) *Les atomes A, B et C sont soit des atomes de fer soit des atomes de silicium. Ils déterminent la valeur de la contribution au champ de l'atome de fer résonnant.*



Calcul	0
Expérience	—

solution solide hypothétique FeSi

solution solide hypothétique FeSi

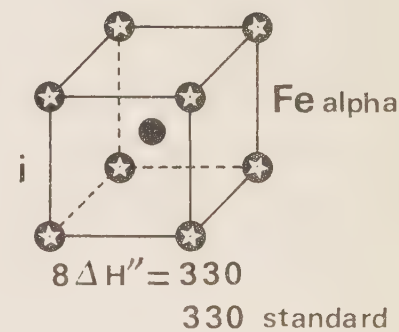
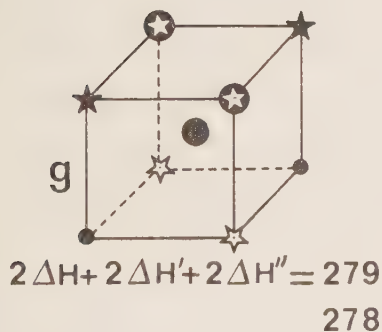


150 MBS

201 MBS

244 MBS

solution solide ordonnée Fe_3Si

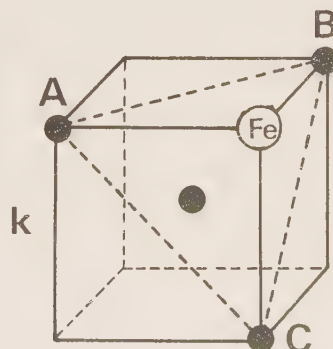
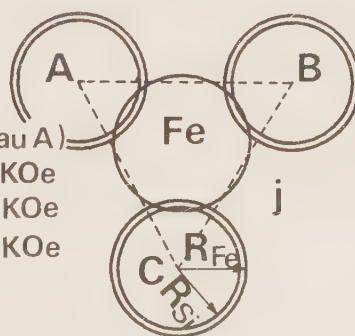
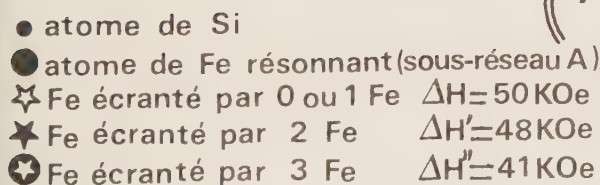


278 GP

309 GP

330 standard

solution solide ordonnée Fe_{15}Si



fer. Nous substituons alors graduellement aux atomes de silicium du sous-réseau D des atomes de fer. De cette façon, nous parvenons progressivement à la structure Fe_3Si (*figure 41, b, c, d, e*) puis Fe_{15}Si (*f, g, h*) et finalement au fer pur (*i*).

Nous supposons que :

(i) Les différentes contributions au champ hyperfin d'un atome de fer du sous-réseau A, dues aux atomes de fer premiers voisins dans le sous-réseau D, sont additives.

(ii) La contribution de chaque fer voisin, considéré comme porteur de moment, dépend de l'effet d'écran des atomes qui se trouvent dans le plan (111). Ce plan se trouve en effet entre l'atome résonnant du sous-réseau A et les atomes de fer du sous-réseau D. Il est alors possible d'obtenir les différentes configurations des atomes du fer du sous-réseau A, en tenant compte de l'effet d'écran que subissent les atomes de fer environnants du sous-réseau D. La *figure 41* montre qu'il est possible d'avoir zéro, un, deux ou trois atomes de fer sur le plan d'écrantage (111).

En commençant par la configuration ordonnée Fe_3Si de la *figure 41 e*, nous enrichissons graduellement l'alliage avec du fer et nous obtenons la composition de Fe_{15}Si . Nous trouvons que trois contributions au champ, ΔH , $\Delta H'$ et $\Delta H''$ sont nécessaires pour expliquer les champs observés. Leurs valeurs respectives sont 50, 48, et 41 KOe. ΔH correspond à la contribution des atomes de fer du sous-réseau D écrantés par trois atomes de silicium, ou deux atomes de silicium et un atome de fer ; $\Delta H'$ aux atomes de fer écrantés par un atome de silicium et deux atomes de fer, et $\Delta H''$ aux atomes de fer écrantés par trois atomes de fer. Les équations qui permettent d'obtenir ces trois contributions sont notées sur la *figure 41*.

Les résultats expérimentaux de la *figure 39* se rapportent à des atomes de fer qui ont une couche identique de seconds voisins, c'est-à-dire six atomes de fer situés dans le sous-réseau A. Par conséquent, le résultat que nous utilisons pour l'environnement Fe_0 est celui qui se rapporte à l'environnement habituel du fer pur. Nous devons rejeter la valeur de 334 KOe, trouvée dans cette étude pour la classe Fe_0 , puisque de tels atomes se trouvent dans le sous-réseau D, ce qui signifie qu'ils possèdent des couches de seconds voisins diverses. Les résultats qui sont reportés ici au voisinage de la composition Fe_{15}Si doivent être utilisés pour les environnements Fe_1 et Fe_2 . Par ailleurs, pour les environnements Fe_3 , Fe_4 , et Fe_5 , nous utilisons les résultats de M.B. Stearns (54 . 92) qui se rapportent à des compositions proches de Fe_3Si . Tous ces environnements appartiennent

nent à des atomes de fer du sous-réseau A. Nous attribuons au champ la valeur 0 KOe pour l'environnement Fe_8 d'un composé hypothétique FeSi , cubique simple. L'accord entre notre modèle et les résultats expérimentaux peut être jugé d'après la *figure 39* ; il ne peut être fortuit, puisque nous avons à notre disposition six équations pour seulement trois paramètres ΔH , $\Delta H'$, $\Delta H''$.

En conclusion, le traitement thermique d'une ferrite au silicium affecte d'une façon importante la distribution du silicium dans le réseau cubique centré. Un refroidissement lent favorise l'ordre qui provient de la tendance qu'ont les atomes de fer à s'entourer d'atomes de silicium. Cet ordre peut mener jusqu'à l'apparition d'un composé ordonné du type Fe_{15}Si , dont Fallot (90) a suggéré l'existence et que nous avons mis en évidence pour la première fois par spectrométrie Mössbauer (88).

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION BAINITIQUE

I - COURBES DE DILATOMETRIE ISOTHERME

Pour établir la cinétique de la transformation bainitique, nous avons suivi son évolution par dilatométrie isotherme (93). Nous enregistrons la variation de longueur d'une éprouvette qui subit la transformation à une température donnée en fonction du temps. Cette méthode est avec la mesure de la résistivité électrique et celle de l'aimantation très utilisée pour suivre la réaction bainitique (7, 26-28, 31, 32). Elles donnent l'évolution globale de la transformation ; elles ne permettent pas malheureusement de séparer plusieurs processus qui pourraient se passer simultanément. D'autres méthodes plus directes, telles la mesure de la vitesse de croissance d'une phase au microscope à platine chauffante, peuvent dans certains cas donner des renseignements précis, mais ne permettent pas de connaître l'évolution globale de la réaction (5, 22,29).

Le dilatomètre que nous avons utilisé est à capteur de déplacement (94, 95). Il se compose d'un pont de mesure d'onde porteuse associé à un capteur inductif. L'ensemble permet des mesures dont l'amplitude couvre la gamme 0.1 - 1000 μm . L'enregistrement des dilatations en fonction du temps se fait au moyen d'un galvanomètre à suiveur de spot équipé d'une voie galvanométrique de 210 mm ; les vitesses de déroulement du papier enregistreur sont comprises entre 0.3 et 300 mm/mn. Nous avons utilisé une vitesse de 60 mm/mn.

L'éprouvette dilatométrique de dimensions 2.5 x 2.5 x 20 mm est placée à l'intérieur d'un tube de silice fixe, fermé à son extrémité inférieure. Ce dernier, de diamètre intérieur voisin de 4.5 mm, est soudé à l'araldite sur une pièce en laiton refroidie par une circulation d'eau à débit constant. Le capteur de déplacement solidaire du tube reçoit les variations de longueur de l'échantillon par l'intermédiaire d'une tige de silice. Une bulle à bulle d'argon maintient une atmosphère neutre dans l'enceinte.

Le tube de silice qui contient l'éprouvette dilatométrique est tout d'abord porté dans un four d'austénitisation vertical pendant un temps déterminé, puis plongé rapidement dans un bain métallique fondu, maintenu à température constante à 2°C près. Nous utilisons soit un bain de plomb, soit un alliage binaire Sn-40 % Pb pour les températures inférieures à 340°C.

La *figure 42* représente un échantillonnage des courbes dilatométriques obtenues entre 250 et 450°C. Leur allure est similaire à celles qu'obtiennent d'autres auteurs (28, 32). La réaction avance rapidement au début puis ralentit considérablement. Elle est accompagnée d'une forte expansion, dont l'amplitude dépend de la température.

Nous pouvons écrire la réaction bainitique sous la forme :



Ceci traduit le fait que la décomposition de l'austénite métastable entraîne la formation de ferrite avec enrichissement simultané de l'austénite non décomposée. Ces deux phénomènes se superposent puisqu'ils s'accompagnent tous deux d'une augmentation de volume.

A une température donnée, l'avancement de la réaction au temps t est proportionnel à l'expansion observée. On peut donc définir le degré d'avancement de la réaction par le rapport :

$$X = \frac{\delta l}{\delta L}$$

où δl est la dilatation enregistrée au temps t

et δL est la dilatation enregistrée lorsque la réaction est achevée.

Les courbes de la *figure 43* représentent l'évolution du degré d'avancement X de la transformation à différentes températures. Nous les avons dessinées séparément, car toutes celles qui sont relatives aux températures supérieures à 300°C sont pratiquement superposables. En prenant comme exemple la courbe faite à 348°C nous remarquons qu'elle est composée de trois parties : une partie accélérée OA de courte durée où $X < 0.15$ suivie d'une partie linéaire AB caractérisée par une vitesse de réaction constante, enfin la vitesse de réaction diminue pour devenir très faible à tel point qu'il est difficile de fixer la fin de la réaction avec précision. Sur la plupart de ces courbes, on remarque

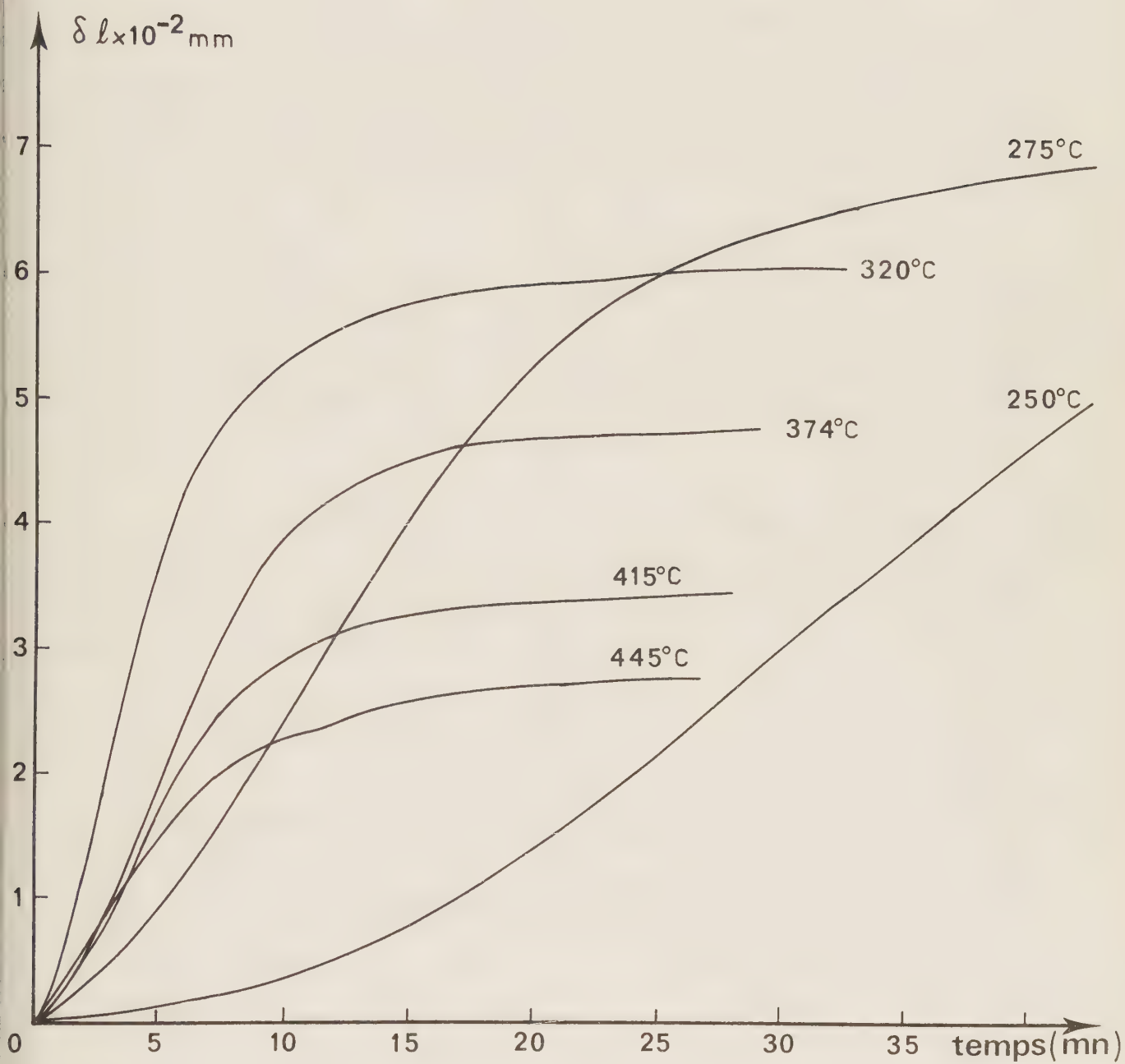


FIGURE 42

Courbes dilatométriques expérimentales relatives à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$, effectuées à différentes températures.

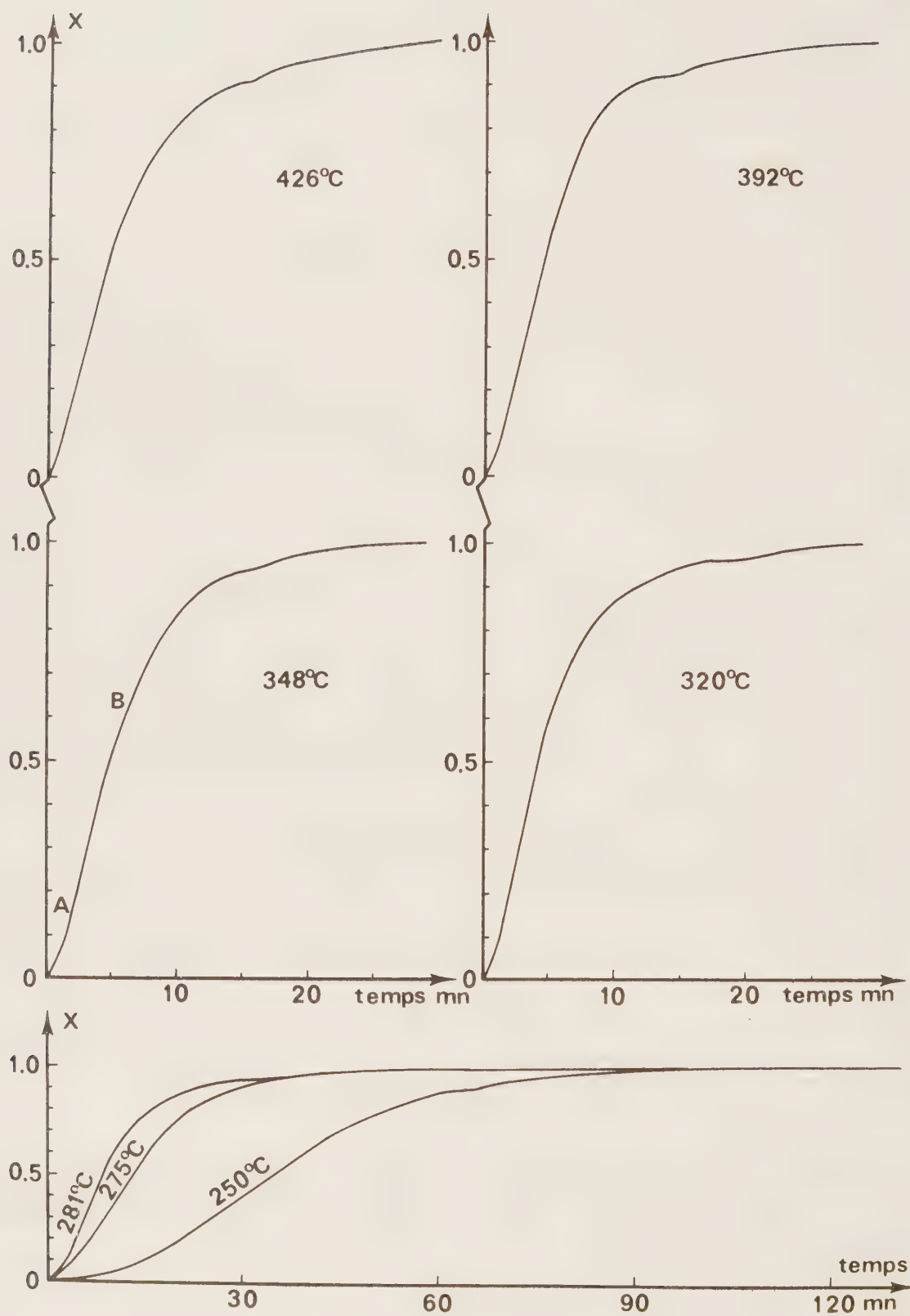


FIGURE 43

Courbes dilatométriques relatives à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$
 L'état d'avancement de la réaction, à différentes températures,
 est donné en fonction du temps.

un léger fléchissement qui survient au bout d'un temps de 14 à 15 minutes. Cela laisse supposer que la deuxième partie se prolonge nettement au-delà de la portion linéaire et que sa fin correspond au fléchissement. D'autre part, on remarque que la partie accélérée du début est pratiquement absente pour les températures comprises entre 420 et 450°C (cf courbe à 426°C), la partie linéaire commence alors immédiatement au temps $t = 0$.

Nous pouvons déjà prévoir que la partie accélérée du début correspond à une germination rapide, alors que la seconde est due à une croissance de phase. L'existence de ces deux processus élémentaires a été maintes fois mentionnée (28, 32, 99). A présent on ne peut émettre aucune hypothèse quant à la troisième partie.

Pour nous rendre compte de la nature exacte des processus élémentaires qui accompagnent la réaction bainitique, nous avons voulu ajuster nos résultats expérimentaux à un modèle mathématique. D'autre part, les microscopies optique et électronique nous ont été d'un grand secours pour contrôler la validité de ce modèle.

Il existe de nombreux modèles mathématiques, théoriques, semi-empiriques ou empiriques, qui décrivent des processus cinétiques élémentaires (96-99). Parmi ces modèles, celui de Johnson-Mehl (96) est le mieux adapté à notre cas, comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.

II - APPLICATION DE LA LOI DE JOHNSON-MEHL

Les modèles cinétiques lient en général la vitesse de germination et de croissance à la vitesse globale d'une transformation (99, 100). Parmi ceux-là, le modèle de W.A. Johnson et R.F. Mehl (96) qu'ont établi initialement ces auteurs dans le cas de la formation de la perlite à partir de l'austénite, a été étendu à de nombreuses reprises à des cas totalement différents.

L'équation fondamentale est de la forme :

$$\frac{dX}{dt} = K^n \cdot t^{n-1} (1-X)$$

où X est le degré d'avancement de la réaction, $\frac{dX}{dt}$ sa vitesse à l'instant t .

K et n des constantes, supposées indépendantes de X et t .

Bien que cette loi soit empirique, un grand nombre d'équations cinétiques éta-

blies pour des processus simples peut se réduire à cette forme avec des valeurs appropriées de K et de n. K a pour dimension l'inverse d'un temps ; ce n'est pourtant pas une véritable constante de vitesse, puisqu'elle dépend à la fois de X et de t. Le facteur (1-X) du deuxième membre tient compte du ralentissement de la réaction au fur et à mesure que la quantité de phase à transformer diminue.

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$X = 1 - \exp \{ - (Kt)^n \}$$

que l'on préfère sous la forme logarithmique :

$$\log \log \frac{1}{1-X} = [n \log K - \log 2, 3] + n \log t$$

Cette dernière expression permet facilement de vérifier si une réaction est conforme à la loi de Johnson-Mehl puisque la courbe représentative de $\log \log \frac{1}{1-X}$ en fonction de $\log t$ devient une droite. La valeur de n est donnée par la pente de cette droite ; elle peut fournir des indications sur le mécanisme de la transformation.

La loi de Johnson-Mehl est surtout valable dans le cas d'un processus interfacial qui évolue à vitesse constante. Elle n'est valable que dans les premiers stades d'un processus purement diffusionnel (99).

L'application de la loi de Johnson-Mehl à nos résultats cinétiques est représentée par la figure 44.

On voit que pour les températures inférieures à 300°C, cette loi donne trois segments rectilignes de pente différente qui témoignent de l'existence de trois processus élémentaires. Aux températures supérieures de 300°C, le premier processus se passe dans un temps trop court pour être observé. Les valeurs moyennes du coefficient n correspondant à ces trois processus sont données, suivant la gamme de température, dans le tableau ci-dessous ; n_1 concerne la première partie accélérée, n_2 la seconde partie, de loin la plus importante, et n_3 la troisième partie, lente en fin de réaction.

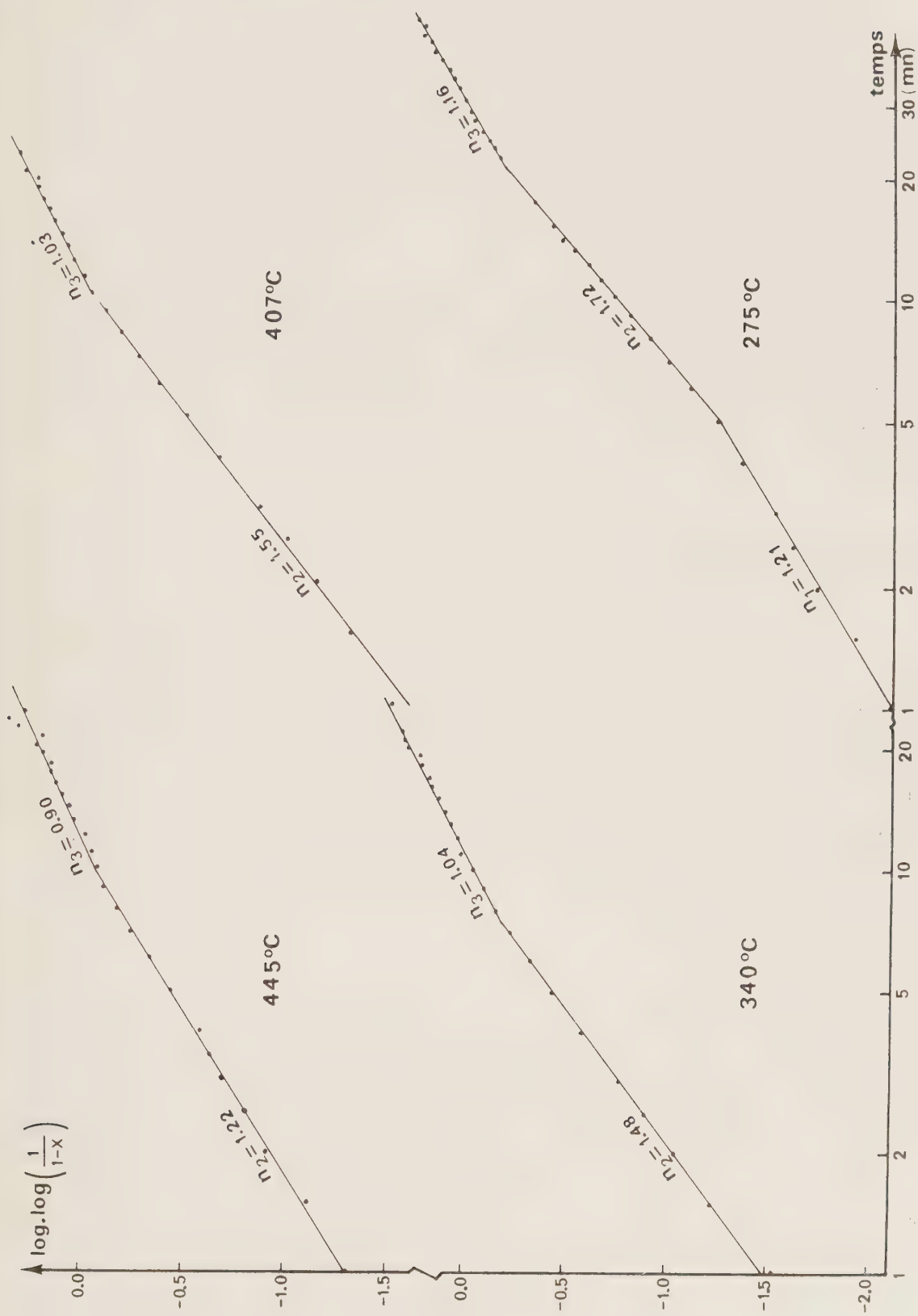


FIGURE 44

Représentation logarithmique des courbes de dilatométrie isotherme de la figure 42, selon la loi de Johnson-Mehl (96).

Température	n_1	n_2	n_3
250 à 300	1.25	1.80	1.0
300 à 420	-	1.50	1.0
420 à 450	-	1.25	1.0

Il existe des tables où les valeurs de n sont rassemblées selon le processus cinétique envisagé (Annexe II). Dans presque tous les cas, une même valeur de n peut être interprétée de plusieurs façons. Nous avons alors voulu circonscrire le mécanisme de la réaction par observation microscopique avant même une quelconque interprétation.

III - ETUDE MICROGRAPHIQUE EN COURS DE REACTION

La micrographie optique (a) de la planche V, où la réaction bainitique à 410°C est interrompue au bout de deux minutes par trempe à - 5°C montre que la plus grande partie de l'échantillon est martensitique ; néanmoins des petites cellules ferritiques, signalées par des flèches sur la micrographie, sont présentes dans toute la masse de l'échantillon. L'aspect de ces cellules ne rappelle en rien la structure obtenue à la fin de la première étape (planche I, figure b). En effet, les cellules très petites sont bien isolées les unes des autres. Un très fort grossissement (X 1250) est nécessaire pour les observer.

Les micrographies b et c de la planche V sont effectuées sur un échantillon qui a subi la réaction bainitique pendant 5 minutes. Sur la micrographie b, à faible grossissement (X 100), la ferrite apparaît en noir sur un fond gris de martensite. On y distingue les anciens joints des grains austénitiques qui constituent les lieux préférentiels de germination des chapelets de cellules de ferrite. Au contraire, les cellules à l'intérieur des grains n'induisent pas d'autres cellules. On y remarque que celles qui existent au début restent isolées. La micrographie c est un grossissement de la micrographie précédente (X 1250) à proximité du joint de grain austénitique. Les cellules qui constituent les chapelets peuvent être séparées ou jointives.

Dans ce dernier cas, la morphologie globale est celle d'une aiguille qui avance à l'intérieur du grain austénitique.

La micrographie d faite par microscopie électronique sur un échantillon qui a subi la réaction bainitique à 415°C pendant 13 minutes, confirme les observations de microscopie optique. Elle permet de voir d'une part les aiguilles déjà bien constituées où les cellules sont jointes et d'autre part à leur extrémité des cellules plus petites désignées par une flèche et dont la croissance a été arrêtée par la trempe martensitique. Ces dernières se souderaient ultérieurement à l'aiguille existante. Il importe de remarquer que la taille des cellules diminue lorsqu'on s'éloigne de l'extrémité de l'aiguille principale. Ces cellules se trouvent toujours à l'opposé du site de germination des aiguilles aux joints de grains austénitiques. Aussi sommes-nous assurés que nous n'avons pas affaire à une coupe d'excroissances d'aiguilles dendritiques. De toute évidence ces cellules s'épaississent avec le temps et finissent par se rejoindre pour constituer l'aiguille principale, qui selon la classification morphologique de Dubé (101) est du type Widmanstätten.

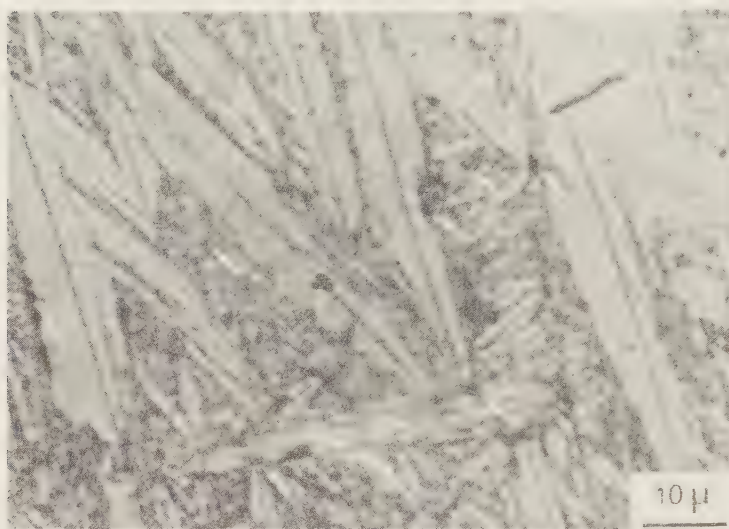
La photographie e montre l'aspect global en microscopie optique du même échantillon. Le grossissement permet de distinguer les cellules qui constituent une aiguille. Par contre, les cellules isolées ne sont ici pas visibles.

L'examen micrographique d'échantillons bainitiques en fonction du temps de maintien montre que la plus grande partie de la réaction s'effectue dans un intervalle de 15 à 20 minutes. On obtient alors pratiquement l'aspect définitif de la structure que nous avons détaillé dans le chapitre II. Des maintiens plus prolongés (30 minutes) jusqu'à ce que la première étape se termine ne conduisent qu'à la coalescence apparente des cellules de ferrite.

En conclusion, les microscopies optique et électronique nous permettent de voir les traits essentiels de la réaction bainitique : les sites de germination initiaux sont immédiatement saturés. Des cellules ferritiques individualisées apparaissent dans toute la masse de l'alliage. Les cellules à proximité des joints de grain austénitique induisent par "germination sympathique" de nouvelles cellules. La croissance de la bainite consiste donc en la germination répétée de petites cellules ferritiques aux extrémités de celles qui existent déjà. De toute évidence, les cellules ainsi créées n'atteignent pas brutalement leur taille finale mais croissent à vitesse finie pour atteindre une taille pratiquement uniforme. Des maintiens prolongés font disparaître le caractère individuel des cellules qui se rejoignent alors pour donner une aiguille ferritique massive dont le seul souvenir des cellules originelles est l'aspect indenté.

PLANCHE V

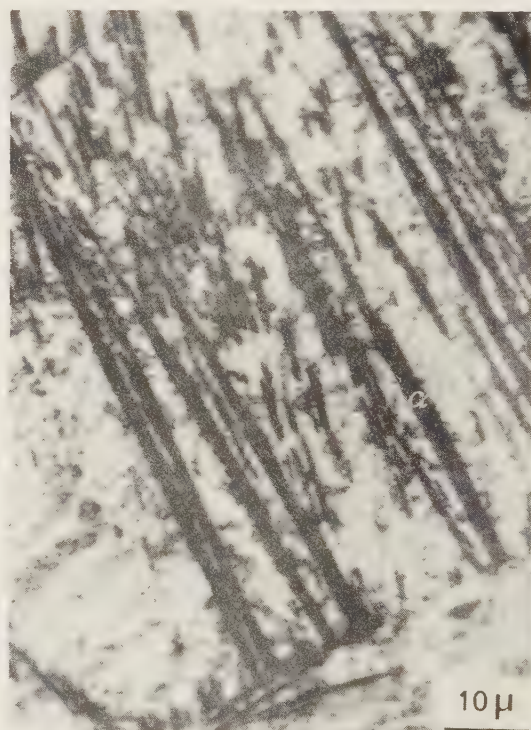
Micrographies optiques et électroniques. Réaction bainitique à 410°C.



a) Micrographie optique du produit obtenu après interruption de la réaction au bout de 2 minutes à 420°C par trempe dans l'eau. Outre la structure martensitique de trempe α' , on remarque quelques cellules ferritiques α formées à 420°C.



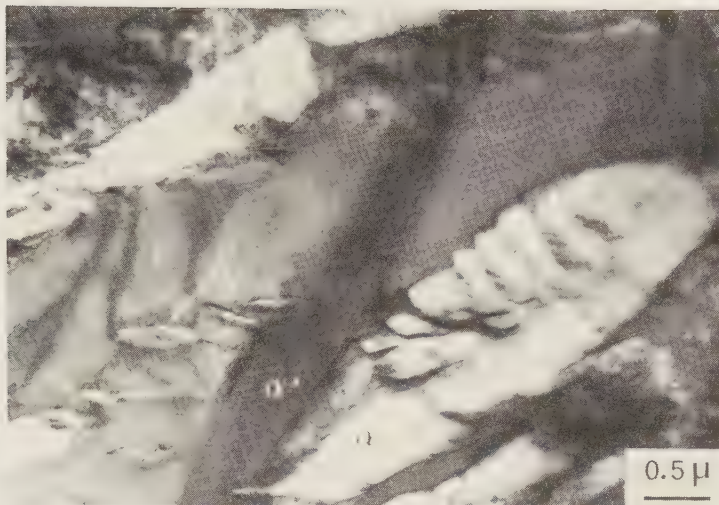
(b)



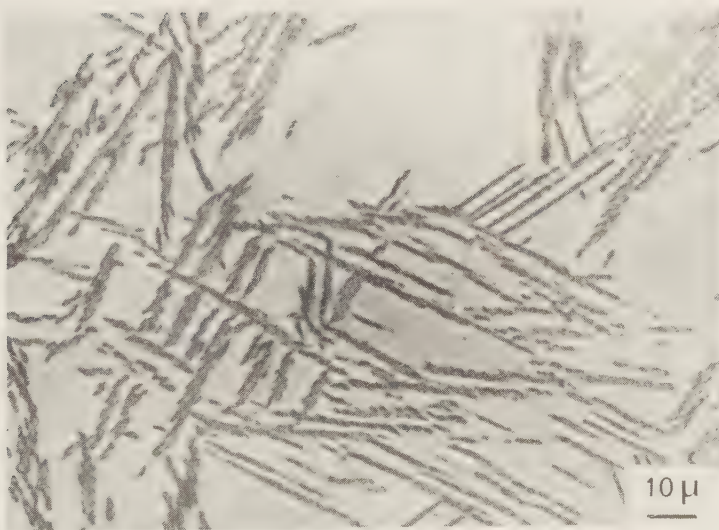
(c)

Micrographies optiques du produit obtenu après 6 mn de maintien à 420°C. On remarque les aiguilles ferritiques (en noir) qui croissent à partir des joints de grains.

PLANCHE V



d) Micrographie électronique du produit obtenu après 13 mn de maintien à 420°C. La ferrite (en clair) présente au bout des aiguilles massives quelques cellules isolées α .



e) Micrographie optique de l'échantillon de la figure (d). Les aiguilles ferritiques sont constituées de microcellules.

Nous sommes alors en état de combiner ces observations avec les résultats de l'analyse cinétique.

La première étape accélérée des courbes cinétiques correspond à la germination uniforme dans toute la masse de l'échantillon. La germination sympathique des cellules qu'on observe en microscopie se reflète par la deuxième étape de la cinétique, dont la majeure partie se fait à vitesse constante. La période de 15 minutes après laquelle toute évolution micrographique cesse correspond au fléchissement qu'on observe sur les courbes cinétiques. Enfin la troisième étape, très lente, et dont la fin est très mal déterminée, correspond à l'épaississement suivi de la coalescence des cellules ferritiques. Il ne faut pas non plus oublier que si la croissance principale s'arrête au bout de 15 minutes, la réaction est loin d'être terminée, si l'on en juge par le fait que l'austénite n'est pas encore saturée. La diffusion du carbone dans l'austénite doit donc jouer un grand rôle dans cette troisième partie de la cinétique.

Nous sommes maintenant en mesure de rechercher la signification des exposants n de la loi de Johnson et Mehl.

La première étape de la cinétique n'est pas un processus simple puisque la croissance par sympathie se superpose immédiatement à la germination proprement dite. La valeur de n n'a donc pas de signification réelle.

La deuxième étape donne une valeur de n qui décroît avec la température et est comprise entre 1 et 2. Ces valeurs correspondent à un processus interfacial avec saturation des sites de germination avant que s'amorce la croissance (*voir annexe II, cas I b*). Cette germination devrait se faire aux joints des grains (surfaces) si $n = 1$, aux arêtes des grains si $n = 2$, sur les coins des grains si $n = 3$. La valeur expérimentale intermédiaire entre 1 et 2 montre que les sites de germination efficaces passent des joints aux arêtes des grains austénitiques en fonction de la température. On a ainsi vérifié qu'à 410°C la germination est très rapide (saturation des sites) et prend naissance aux joints de grains austénitiques.

Enfin, la troisième étape ne peut être qu'un processus diffusionnel, comme on l'a observé au microscope. Pour une valeur de $n = 1$, le processus correspondrait à un épaississement d'aiguilles ou de particules de volume initial non négligeable (*voir annexe II, cas II b, d*).

Lorsque, dans une transformation, un système évolue d'un état d'équilibre initial vers un état final, il traverse une suite continue d'états intermédiaires. Comme les enthalpies libres des configurations extrêmes sont des minima obligatoirement séparés par un maximum, l'enthalpie libre du système pendant la transformation augmente d'abord pour décroître ensuite vers sa valeur finale. La figure 45 illustre ce fait. La force motrice de la réaction est représentée par la différence ΔG de l'enthalpie libre entre l'état initial et l'état final. Cette différence doit être négative pour que la réaction soit possible, mais cela ne suffit pas pour que la réaction se réalise. Il faut en outre que le système possède l'énergie supplémentaire qui lui permette de surmonter le maximum. Cette énergie est connue sous le nom d'énergie d'activation thermique. Elle procure à chaque instant le moyen de calculer la part du système qui possède cette énergie supplémentaire qui fait avancer la réaction.

Si X est le taux de transformation, la vitesse de transformation est liée à ce taux par la relation

$\frac{dX}{dt} = k f(X)$ où k est appelée la constante de vitesse et $f(X)$ une fonction du taux qui dépend de l'ordre de la réaction.

La constante de vitesse est directement liée à l'énergie d'activation Q par la loi d'Arrhénius

$$k = k_0 \exp(-Q/RT).$$

La méthode la plus usuelle pour déterminer l'énergie d'activation consiste à tracer le logarithme népérien du temps nécessaire pour que la réaction atteigne un taux de transformation donné, en fonction de l'inverse de la température absolue. En effet si

$$\frac{dX}{dt} = k f(X)$$

$$\text{et } k = k_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (\text{loi d'Arrhénius})$$

on obtient :

$$t_{X_1} = \frac{1}{k} \int_{X=0}^{X=X_1} \frac{dX}{f(x)}$$

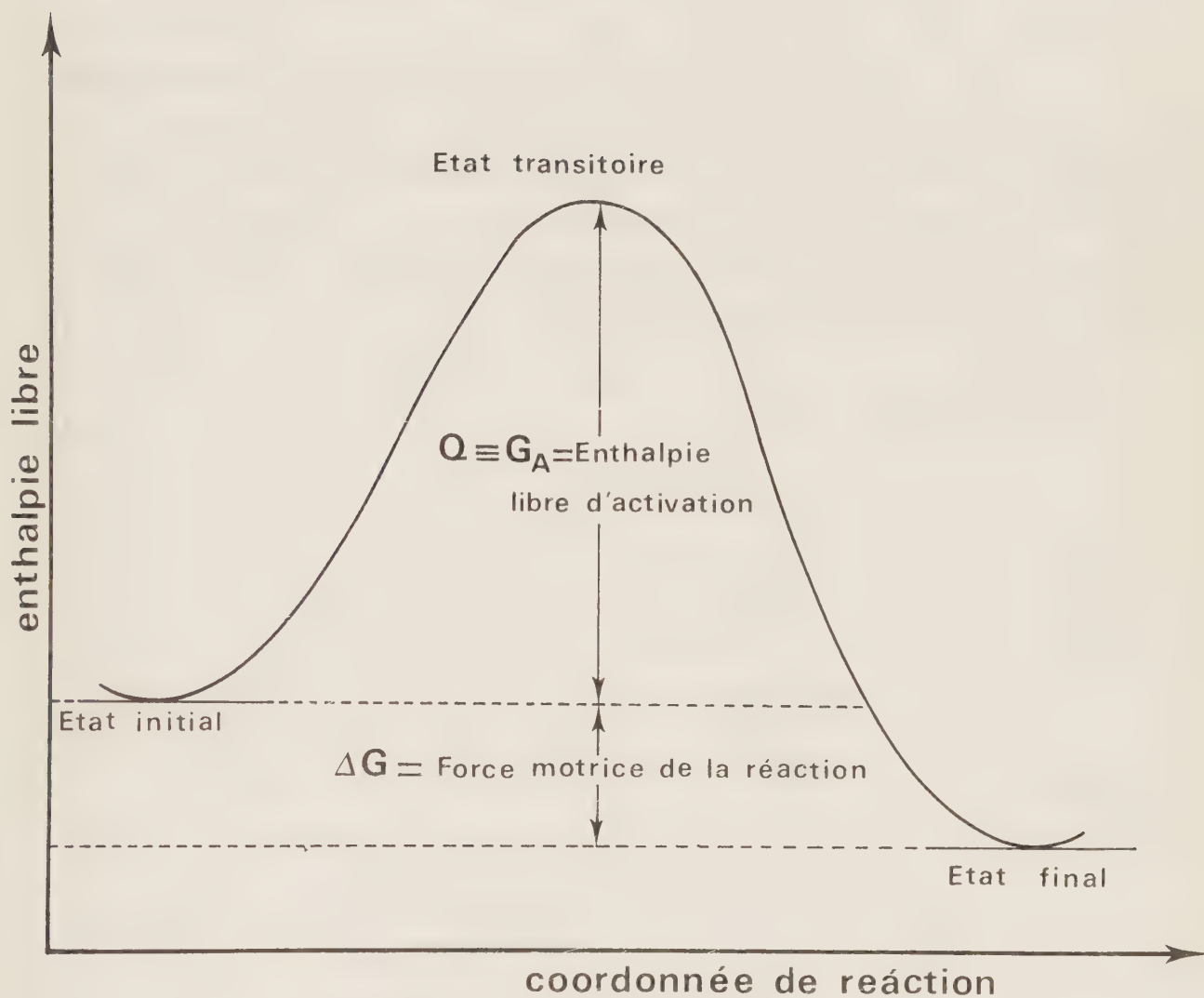


FIGURE 45

Variation de l'enthalpie libre d'un atome au cours de la transition de l'état initial à l'état final. La coordonnée de réaction est une variable capable de caractériser la progression de la réaction (100).

Pour un processus unique, l'intégrale définie est une constante, d'où

$$t_{X_1} \propto \frac{1}{k} \propto e^{\frac{Q}{RT}}$$

donc

$$\boxed{\text{Log} t_{X_1} = \text{const.} + \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1)$$

Cette méthode n'est pas recommandée si plusieurs processus ont lieu simultanément et l'énergie d'activation obtenue n'est qu'apparente (102). Elle fournit une moyenne des énergies des processus compétitifs qui varie alors avec la température. Dans ces cas défavorables, il vaut mieux utiliser une méthode qui relie directement l'énergie d'activation à la vitesse de réaction pour un taux d'avancement donné X_1 .

En effet,

$$\text{si} \quad \frac{dX}{dt} = k f(X)$$

$$\text{Log} \frac{dX}{dt} = \text{Log} k + \text{Log} f(X)$$

est vérifiée.

$$\frac{\partial \text{Log} \frac{dX}{dt}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\partial \text{Log} k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{R}, \text{ si l'équation d'Arrhénius}$$

d'où

$$\boxed{Q = -R \left(\frac{\partial \text{Log} \frac{dX}{dt}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{X_1}} \quad (2)$$

Pour déterminer Q , il suffit de tracer alors le logarithme népérien de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température absolue. On doit obtenir une droite dont la pente multipliée par $-R$ donne Q .

Pour la réaction bainitique nous avons trouvé expérimentalement trois processus successifs, plus ou moins superposés. Il est impossible de déterminer une énergie d'activation pour le premier stade qui correspond à une germination très rapide ainsi que le dernier dont le début et la fin sont mal définis. Ils ne concernent d'ailleurs que 10 % de la transformation.

Le deuxième stade est le processus essentiel de la transformation bainitique couvrant 90 % de la réaction totale. Les courbes de dilatométrie isotherme ont une section linéaire pour $0.15 < X < 0.65$. Il est donc facile de mesurer la vitesse de réaction, en mesurant la pente de ce segment de droite (102).

La figure 46 a illustre l'application de la relation (2) à nos données cinétiques. On voit qu'il s'agit de deux droites de pente différente, dont le point d'intersection se situe vers 300°C .

Entre 300 et 450°C l'énergie d'activation trouvée est pratiquement nulle, par conséquent le processus n'est pas thermiquement activé. Au contraire, au-dessous de 300°C , la vitesse de réaction dépend de la température, on est en présence d'un processus thermiquement activé. Dans ce domaine les quelques points que nous avons obtenus s'alignent sur une droite dont la pente donne une énergie d'activation de 21 Kcal/mole. Cette énergie d'activation est comparable à la valeur de 20 Kcal/mole, attribuée à l'énergie de diffusion du carbone dans la ferrite.

La figure 46 b illustre l'application de la relation (1) à nos données cinétiques. Bien que nous nous attendions à des résultats moins précis que précédemment, nous avons appliqué aussi cette méthode qui est habituellement utilisée par les différents auteurs qui ont étudié la réaction bainitique.

Pour les degrés d'avancement de réaction $X = 0.15$, $X = 0.40$ et $X = 0.75$, on retrouve pratiquement les mêmes résultats que précédemment : entre 250 et 300°C , l'énergie d'activation apparente se trouve égale à 28.5, 25.5 et 21.5 Kcal/mole pour les trois degrés d'avancement respectifs.

Pour la région de températures comprise entre 300 et 450°C , elle est pratiquement nulle. Il faut pourtant remarquer que dans ce dernier cas, on observe une légère pente de la droite pour $X = 0.15$, et pour le domaine des températures entre 420 et 450°C . Cette pente correspondrait à une énergie d'activation d'environ 9 Kcal/mole. Pourtant cette énergie d'activation est fictive. En effet l'inconvénient d'intégrer la vitesse de germination dans la vitesse du processus principal fausse les résultats. On avait vu lors de l'examen des courbes cinétiques, que la germination est très rapide, presque immédiate, pour les températures supérieures à 420°C .

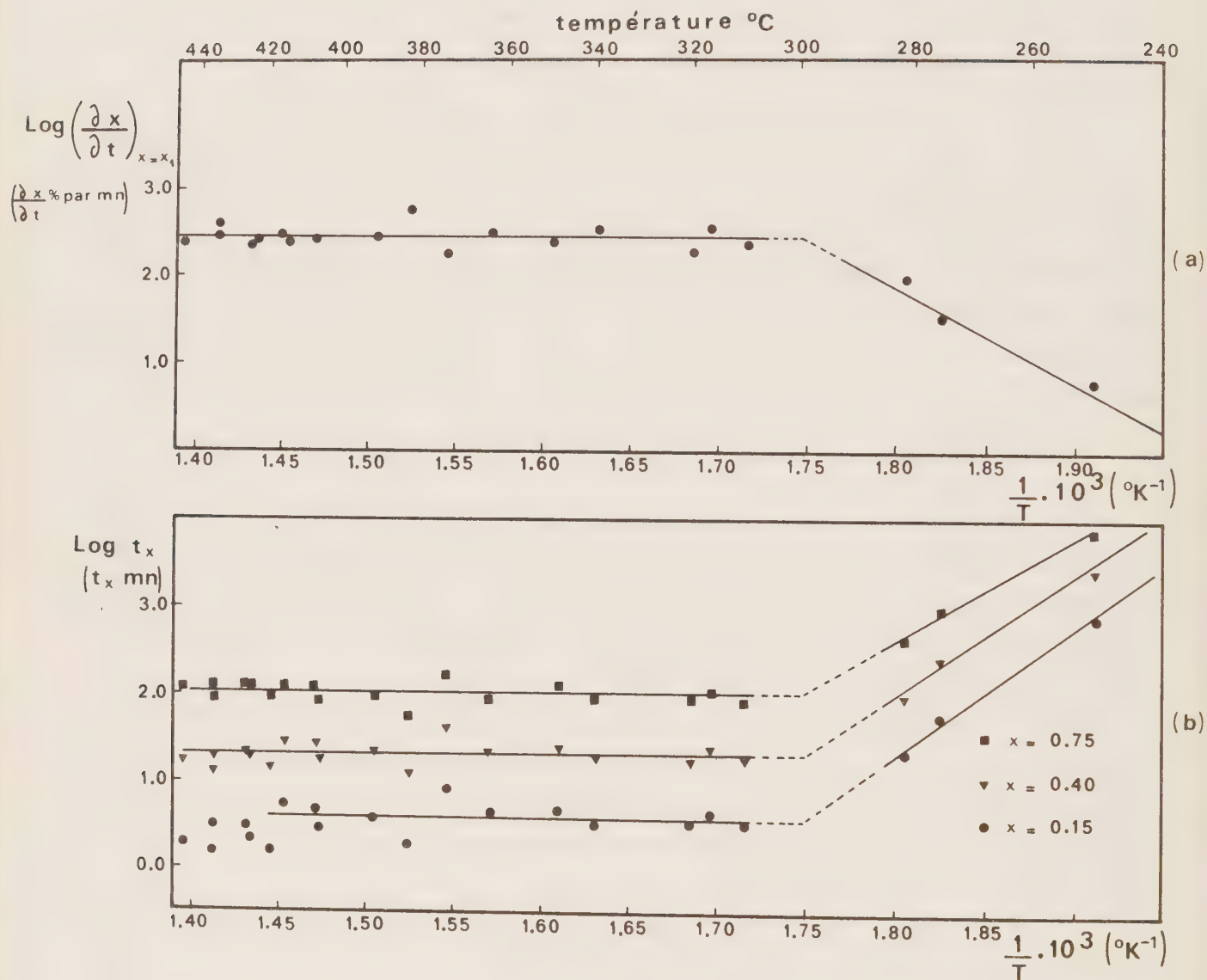


FIGURE 46

Détermination de l'énergie d'activation du processus de la portion linéaire AB de la figure 43.

- a) représentation de $\text{Log} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.
 b) représentation de $\text{Log } t_x$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

PROPOSITION D'UN MECANISME DE LA TRANSFORMATION BAINITIQUEI - RECAPITULATION DES FAITS EXPERIMENTAUX

Nous nous proposons de rassembler les faits expérimentaux essentiels que nous avons rencontrés dans l'étude de la première étape de la transformation bainitique ; cette première étape peut en fait être considérée comme étant la transformation bainitique proprement dite. Nous avons vu que la seconde étape est en effet un phénomène annexe qui est lié à la formation de carbures. Permettons-nous une comparaison : la seconde étape peut être considérée face à la transformation bainitique comme l'est l'étape de revenu face à la transformation martensitique. La seule différence est que dans le cas de la bainite les deux étapes se passent généralement à la même température alors que dans le cas de la martensite, le revenu survient plus volontiers à une température plus élevée. Nous savons néanmoins que même dans ce dernier cas des phénomènes de vieillissement peuvent prendre place à la température de formation de la martensite (58). En raison de ce que nous venons d'énoncer, nous choisirons de limiter dorénavant la transformation bainitique à la première étape.

Nous avons tout d'abord montré que la morphologie de la bainite Fe-C-Si est qualitativement similaire quelle que soit la température de formation. La seule différence est la présence de carbures à des températures inférieures à 300°C. Les aiguilles de ferrite sont en fait des chapelets de petites cellules dont l'aspect aciculaire semble émoussé. Le principal effet de la température est de modifier la taille des cellules qui constituent les aiguilles ferritiques. Cette similitude morphologique lève l'ambiguïté quant à l'existence de deux types de bainite : supérieure et inférieure. Elle incite à rechercher quelle que soit la température de formation, un seul ensemble de mécanismes sur lequel peuvent se greffer des variantes selon la composition de l'alliage.

La connaissance détaillée de la fin de transformation bainitique proprement dite nous a montré que les phases obtenues, la ferrite et l'austénite, se trouvent dans des proportions variables selon la température de transformation, et que la concentration en carbone dans l'austénite et dans la ferrite varie.

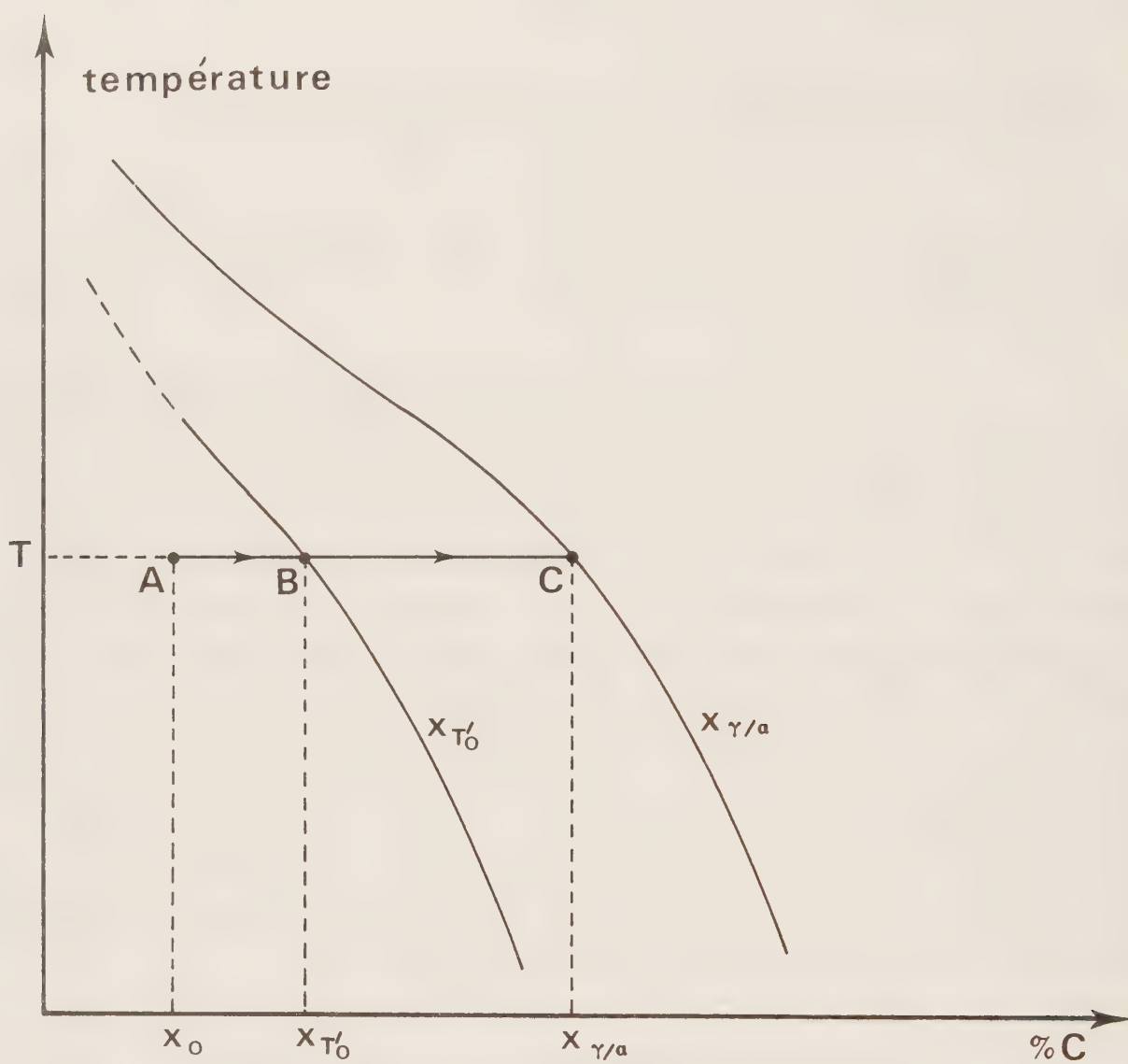


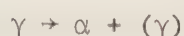
FIGURE 47

Mécanisme de la transformation bainitique

AB : Processus interfacial athermique

BC : Processus diffusionnel.

Tous ces éléments font délibérément penser à l'existence en fin de réaction d'un équilibre thermodynamique. Ceci implique que la force motrice de la réaction entre l'état initial et l'état final est la variation de l'énergie libre qui correspond à la réaction.



où un processus diffusionnel est exigé. Ce dernier est bien entendu, activé thermiquement. Néanmoins, il n'exclut nullement l'existence d'un processus antérieur dont la force motrice serait plus faible que celle qui amène à l'équilibre thermodynamique métastable. L'étude cinétique de dilatométrie isotherme a ainsi mis en évidence un processus diffusionnel dont l'exposant n dans l'équation cinétique de Johnson et Mehl vaut 1, qui est précédé par un processus athermique. Le processus diffusionnel est lié à l'épaississement suivi de coalescence des cellules ferritiques qui naissent athermiquement. Nous l'avons observé par microscopie. L'exposant de l'équation de Johnson - Mehl du processus athermique est celui d'une croissance interfaciale de la ferrite qui prend naissance aux joints des grains austénitiques. Cette croissance se fait par "germination sympathique" des cellules.

Enfin, les relations d'orientation cristallographiques sont celles de Nishiyama-Wassermann. Elles doivent être considérées comme le résultat d'une transformation qui implique la cohérence cristallographique des deux réseaux.

En dessous de 300°C, la précipitation simultanée de carbures à l'interface austénite-ferrite a pour incidence cinétique l'existence d'un processus diffusionnel que caractérise une énergie d'activation de 21 Kcal/mole. Cette dernière valeur est celle de la diffusion de carbone dans la ferrite.

II - MODELE DU MECANISME DE LA TRANSFORMATION BAINITIQUE

Les faits expérimentaux que nous venons de rappeler dressent déjà les grandes lignes du modèle que nous proposons. Essentiellement, à un processus de cisaillement athermique succède un processus de diffusion.

Soit x_0 la teneur initiale en carbone de notre alliage (0.9 % pondéral). A la température T du maintien bainitique, *figure 47 point A*, nous

sommes placés en dessous d'une courbe $x_{T'}$, qui est la teneur limite à laquelle se déclenche la réaction $\gamma \rightarrow \alpha$ par cisaillement pour une température T'_0 . Au bout d'un certain temps d'incubation, des cellules ferritiques se forment athermiquement par cisaillement. Puisque la température est suffisamment élevée, les atomes de carbone diffusent et enrichissent l'austénite avoisinante, et comme la diffusion du carbone est plus rapide dans la ferrite que dans l'austénite, l'enrichissement de cette dernière est particulièrement important à l'interface des deux phases. En conséquence, la force motrice qui permet la transformation par cisaillement diminue puisque nous nous rapprochons de la concentration $X_{T'}$. (point B de la figure 47). Aussi chaque cellule ferritique atteint-elle une taille limite qui dépend uniquement de la différence à une température donnée des teneurs $X_{T'}$ et X_0 . Cette différence augmente lorsque la température diminue : les cellules ferritiques sont plus longues. Lorsque une cellule a atteint sa taille limite, rien n'empêche une cellule similaire de naître par "germination sympathique" quelque part plus loin, là où l'austénite n'est pas encore notablement enrichie. Néanmoins, comme la teneur moyenne en carbone de l'austénite augmente, on doit imaginer que ce processus de croissance par "germination sympathique" de nouvelles cellules va se raréfier au fur et à mesure que l'on s'éloigne vers l'intérieur des cellules initiées aux joints de grains austénitiques.

Lorsque une cellule a atteint par processus de cisaillement sa taille limite, l'austénite à l'interface ayant la teneur $X_{T'}$, est encore loin de la teneur d'équilibre $x_{\gamma/\alpha}$ à la température de l'expérience (point C de la figure 47). La croissance des cellules ferritiques est alors possible par réarrangement des atomes de fer et partition supplémentaire du carbone entre ferrite et austénite jusqu'à ce que la règle du levier donne enfin les concentrations d'équilibre et le rapport des phases. La teneur de l'austénite est alors $x_{\gamma/\alpha}$, si celle de la ferrite est $x_{\alpha/\gamma}$.

Le modèle que nous venons de présenter constitue à l'évidence, une synthèse entre celui de Kô et Cottrell (14) et celui de Kaufman, Radcliffe et Cohen (23). Le caractère hybride de la bainite est largement démontré.

Afin d'éclairer le rôle respectif des courbes $x_{T'}$ et $x_{\gamma/\alpha}$, nous avons imaginé des expériences types qui permettent de se placer^o de part et d'autre de la courbe $x_{T'_O}$ tout en restant en dessous de la courbe $x_{\gamma/\alpha}$.

Nous avons trempé des échantillons à 420°C pendant 30 minutes puis les avons plongés directement dans un second bain métallique maintenu à une température inférieure, où nous les avons laissés pour des durées allant de 1 à 30 jours. (*figure 4 b, ch.II*). La température du second bain a été fixé à 360, 340 et 290°C. Les moyens habituels d'examen ont été à nouveau utilisés.

A la suite de la première trempe à 420°C l'échantillon possède une austénite stabilisée dont la teneur est d'après notre modèle $x_{\gamma/\alpha}$ (420°C). Imaginons que cette teneur soit telle que nous ayons : (*figure 48*)

$$x_{\gamma/\alpha} (340) > x_{\gamma/\alpha} (360) > x_{\gamma/\alpha} (420) > x_{T'_O} (340) > x_{T'_O} (360) \text{ et}$$

$$x_{\gamma/\alpha} (420) < x_{T'_O} (290)$$

On s'attend à ce qu'une seconde génération de bainite naisse à 290°C puisqu'il existe une force motrice de cisaillement disponible. Au contraire, à 340 et 360°C seul le processus diffusionnel est possible, puisque la teneur de l'austénite $x_{\gamma/\alpha}$ (420) est supérieure aux nouvelles teneurs $x_{T'_O}$.

Expérimentalement, nous avons observé un durcissement d'environ 40 HV₃₀ pour les échantillons trempés à 290°C pendant 10 et 23 jours par rapport à la dureté de fin de transformation à 420°C. Ce durcissement est absent pour l'échantillon trempé seulement 1 jour. Ceci provient de la seconde génération de bainite qui nécessite un certain temps d'incubation. La dilatométrie différentielle ne présente pas le fléchissement observé par trempe directe à 290°C que l'on a identifié comme provenant des carbures d'interface austénite-ferrite (*ch.II, § IV-1*). Les rayons X ne décèlent la présence d'aucune phase nouvelle (carbures). L'augmentation du paramètre de l'austénite est important : de 3.624 à 3.630 Å ; par trempe directe avec formation de carbures on atteindrait 3.631 Å. Ceci montre que l'on tend vers la concentration d'équilibre $x_{\gamma/\alpha}$ (290°C), sans jamais peut être l'atteindre. Enfin, les micrographies électroniques de la *planche VI* montrent clairement la seconde génération de ferrite, très fine, au côté de la première, beaucoup plus massive. Les nouvelles aiguilles de ferrite (*micrographie a*) sont très visibles

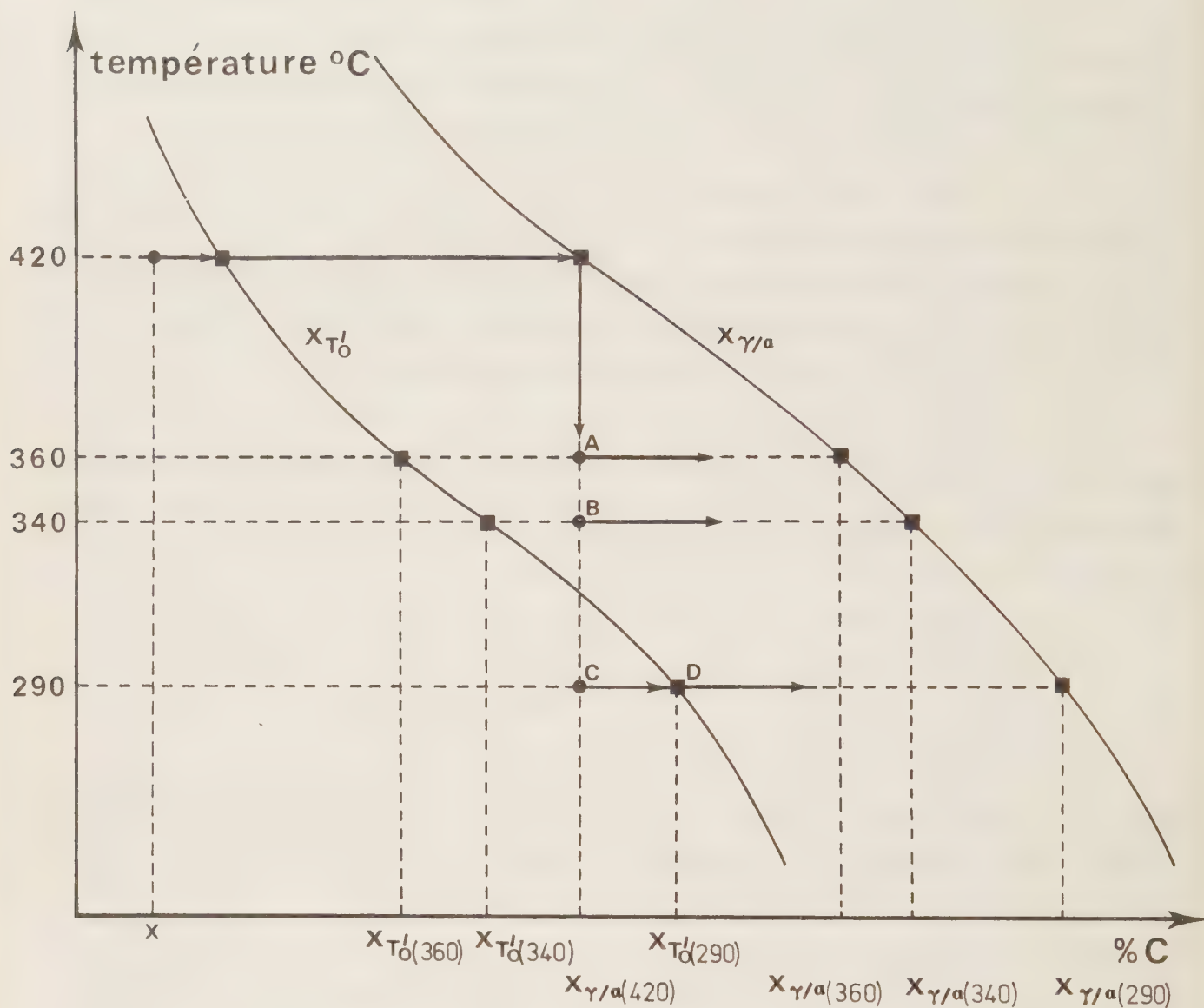


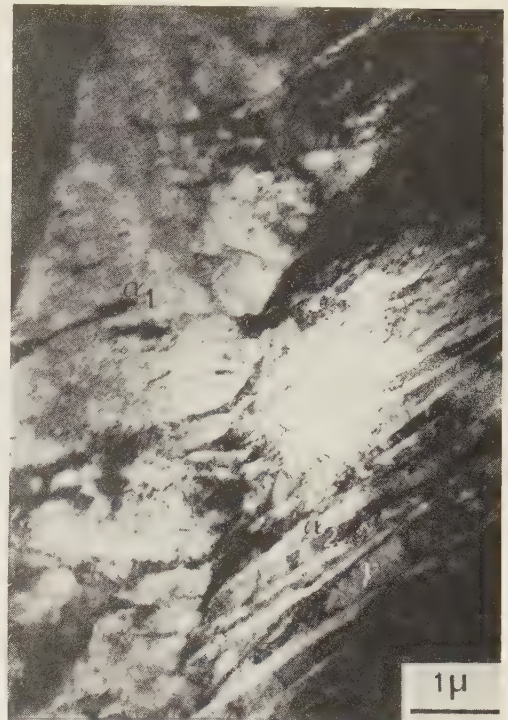
FIGURE 48

Trempe étagée. Expériences types permettant de se placer de part et d'autre de la courbe x_{T_1} , tout en restant en dessous de la courbe $x_{\gamma/\alpha}$. Les points A et B, au dessus de la courbe x_{T_1} , tendent vers l'équilibre $x_{\gamma/\alpha}$ par processus diffusif. Le point C, au dessous de la courbe x_{T_1} , donne naissance à une deuxième génération de bainite par un processus de cisaillement (CD), puis tend vers l'équilibre $x_{\gamma/\alpha}$ par processus diffusif.

Micrographies électroniques. Trempe étagée : 30 mn à 420°C, 21 jours à 290°C.



(a)

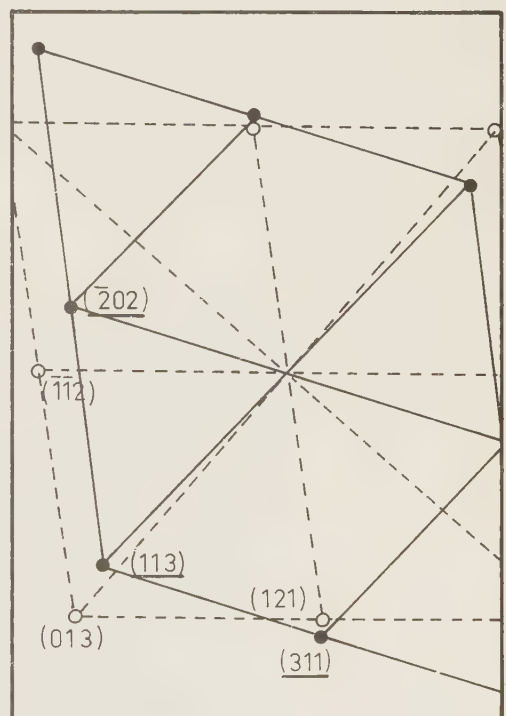


(b)

Apparition d'une seconde génération de ferrite fine (α_2) formée à 290°C, au côté de la première génération de ferrite α_1 , formée à 420°C. L'austénite contient une grande densité de dislocations et de fautes d'empilement.



● $hkl \gamma$
○ $hkl \alpha$



c) Cliché de diffraction électronique, donnant les relations d'orientation entre la ferrite (de première et seconde génération) et l'austénite.

Austénite : axe de zone $[1\bar{4}1]$

Ferrite : axe de zone $[5\bar{3}1]$

Les deux coupes ne sont pas rigoureusement parallèles.

à côté de l'ancienne aiguille α_1 (en bas, à droite). La micrographie b montre les deux générations de ferrite, massive à gauche, fine à droite, sur lesquelles nous avons effectué des clichés de diffraction électronique (figure c) dont l'interprétation est compatible, dans les deux cas, avec les relations d'orientation $\alpha-\gamma$ de Nishiyama-Wassermann. Aucun carbure n'est décelable sur les micrographies de la planche VI.

Les échantillons qui ont subi une trempe étagée à 360 et 340°C ne présentent aucun durcissement ; la microscopie électronique ne révèle qu'une génération de bainite caractéristique de la température de 420°C. Seuls les rayons X permettent de déceler un enrichissement supplémentaire de l'austénite en carbone. A 340°C, le paramètre passe de 3.624 à 3.626 Å. Une trempe directe donne un paramètre de 3.632 Å. A nouveau, la trempe étagée ne permet pas d'atteindre complètement l'équilibre thermodynamique. Il existe donc une teneur limite supérieure en carbone dans l'austénite, x_{T_1} , qui ne permet plus la formation de ferrite par avancement interfacial à la température T'_0 .

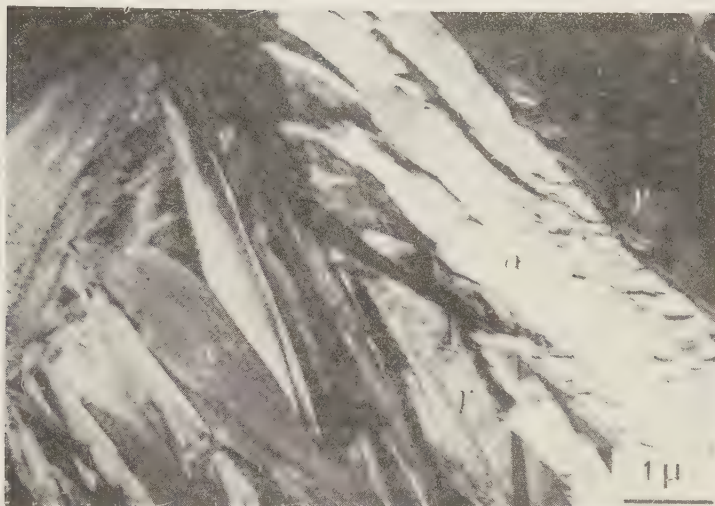
IV - EVIDENCE DE L'AVANCEMENT A VITESSE FINIE DE L'INTERFACE α/γ

J.-M. Oblak et R.F. Hehemann (103) ont remarqué dans des bainites autres que celles que nous avons observées l'existence des cellules ferritiques qui constituent les aiguilles. Ils se sont également posés la question de savoir si les cellules naissent brusquement comme une martensite ou se forment à vitesse finie par propagation lente d'un cisaillement. La microscopie à platine chauffante qu'ils utilisent ne leur permet pas de trancher entre les deux hypothèses. Au vu des orientations cristallographiques qu'il a obtenues, J.M. Schissler (38) conclut en faveur de l'existence d'une "martensite fugace". Nous pensons que les orientations cristallographiques entre ferrite et austénite n'impliquent nullement que le mécanisme se fasse lentement ou non. Elles proviennent seulement de la cohérence cristallographique du processus.

Pour trancher ce débat, nous avons arrêté par trempe martensitique la réaction bainitique en cours d'évolution. La micrographie a de la planche VII montre une bainite formée à 410°C au bout de 6 minutes, puis trempée à l'eau. On distingue nettement les chapelets de cellules bainitiques. Les cellules qui se forment en dernier sont isolées et à l'extrémité des aiguilles. Si la bainite s'initie par formation d'une martensite fugace, cette dernière sera sursaturée en carbone et au cours d'un revenu présentera les caractéristiques d'une martensite. Nous n'avons jamais observé de carbures dans les cellules bainitiques les plus fraîchement formées. La micrographie (a) de la planche VII montre en effet

PLANCHE VII

Micrographies électroniques.



a) Structure revenue 1 h 30 à 200°C du produit obtenu lors d'un maintien de 6 mn à 410°C.
A noter la présence de carbures de revenu uniquement dans la martensite de trempe d'arrêt.



b) Précipitation du carbure ϵ dans la martensite de trempe d'arrêt.

une structure revenue à 200°C pendant 90 minutes. Des carbures ne sont visibles que dans la martensite de trempe d'arrêt (*micrographie b*, à plus fort grossissement). L'hypothèse d'une martensite fugace doit être rejetée : la propagation du front de cisaillement est lente.

Par ailleurs, lors de l'étude cinétique, on a observé qu'en dessous de 300°C, là où la diffusion possède une vitesse minimale, le processus de formation de la ferrite ne reste pas athermique, puisque l'énergie d'activation est de 21 Kcal/mole. A nouveau on remarque qu'avancement interfacial par cisaillement et diffusion sont concurrentiels et indispensables à l'avancement global de la réaction. Le plus lent impose sa vitesse.

Notons enfin que la barrière qui détermine la taille limite des cellules ferritiques par cisaillement, x_{T_1} , provient de la compétition des deux processus : avancement interfacial et diffusion du carbone. En effet, l'existence d'une ferrite de même composition que l'austénite, qui correspond à la courbe x_{T_1} de la transformation martensitique n'est pas possible ici, puisque la diffusion du carbone est trop rapide, plus rapide même que la vitesse propre d'avancement de l'interface par cisaillement, pour les températures supérieures à 300°C.

Aussi devons-nous pour la première fois, envisager trois types de réaction possibles : un premier type correspond à l'avancement par cisaillement d'un interface γ/α sans diffusion des atomes interstitiels (transformation martensitique), un second type correspond à l'avancement par cisaillement d'un interface γ/α nécessitant la diffusion des atomes interstitiels (cas présent), enfin un dernier type correspond à la germination et croissance par réarrangement complet des réseaux de fer accompagné de la partition des atomes interstitiels (transformation diffusionnelle classique).

V - COMPARAISON DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT A LA VITESSE DE DIFFUSION DU CARBONE DANS LA FERRITE.

Nous avons trouvé dans le stade de croissance de la ferrite bainitique une énergie d'activation nulle, phénomène caractéristique d'un processus de cisaillement. Parallèlement, nous avons supposé que le carbone quitte la ferrite en formation pour enrichir l'austénite environnante. Si le processus d'avancement cohérent de l'interface est athermique, l'enrichissement de l'austénite dépend essentiellement de la vitesse de diffusion du carbone dans la ferrite ; cette diffusion est un processus thermiquement activé. Puisque l'avancement de l'interface de la ferrite et l'enrichissement de l'austénite se font simultanément, la vitesse du processus global de croissance de la ferrite dépend de celui de ces deux phénomènes qui est le plus lent.

Dans notre alliage à 3.85 % en poids de silicium, on est assuré que la vitesse de diffusion du carbone dans la ferrite est plus élevée que la vitesse d'avancement interfacial, puisque nous avons observé expérimentalement un processus de croissance athermique pour les températures supérieures à 300°C.

Nous devons maintenant envisager le cas où la vitesse de diffusion du carbone dans la ferrite serait inférieure à celle de l'avancement interfacial. Dans ce cas, l'enrichissement local de l'austénite en carbone serait gouverné non plus par la masse de ferrite formée, mais également par la vitesse de diffusion du carbone dans la ferrite. C'est seulement lorsque la concentration x_{T^0} serait à nouveau localement atteinte, que l'avancement interfacial serait bloqué faute de force motrice. L'insuffisance de la diffusion dans la ferrite provoque alors la précipitation de carbures à l'interface α/γ . Le mécanisme que nous avons proposé pour les plus hautes températures reste valable dans son principe, c'est à dire que nous avons à nouveau un processus de cisaillement que suit un processus d'épaississement des cellules ferritiques. Par contre, la première étape est maintenant contrôlée par la diffusion du carbone dans la ferrite puisque l'énergie d'activation obtenue est de 21 Kcal/mole. Il est vraisemblable que la taille limite des cellules ferritiques obtenues par cisaillement dépend à la fois de la concentration x_{T^0} et du blocage de l'interface par les précipités de carbures. Par ailleurs, nous observons que l'épaississement des cellules de ferrite est beaucoup plus difficile que lorsque les conditions expérimentales n'entraînent pas la formation de carbures. A 250°C, cette deuxième étape est pratiquement absente.

J. Pomey (32) a observé dans un alliage Fe-C-Si à 1 % C et 2 % Si en poids, trois étapes dont deux seulement nous intéressent ici, puisque la dernière est celle qui correspond à la formation des carbures dans l'austénite. La première étape dite "période accélérée" est manifestement celle qui correspond à la croissance de la ferrite bainitique. L'énergie d'activation observée par analyse thermomagnétique est 19 Kcal/mole. La seconde étape dite "période ralentie" a une énergie d'activation de 41 Kcal/mole ; elle correspondrait à celle que nous avons attribuée à l'épaississement des cellules ferritiques entre les compositions x_{T^0} et $x_{\gamma/\alpha}$. Il serait intéressant, dans le cadre d'une autre étude, de comprendre pourquoi les vitesses d'avancement interfacial et de diffusion du carbone dans la ferrite se recoupent lorsqu'on change la teneur en silicium. Cette dernière peut d'ailleurs aussi bien jouer sur la diffusion du carbone dans la ferrite que sur la vitesse de propagation du cisaillement. Nous ne serions nullement étonnés si en fait les atomes de substitution avaient un rôle primordial dans la vitesse avec laquelle un front de cisaillement se propage. Ainsi,

dans un alliage fer-nickel décarburé (9 % Ni en poids) Goodenow, Matas et Heheman (5) ont montré que l'avancement interfacial dans une réaction bainitique, bien qu'athermique, est en fait très lent. Ils attribuent la difficulté d'avancement à celle d'un arrangement de dislocations interfaciales traversant un milieu viscoélastique.

Les mêmes auteurs ont mesuré la vitesse de croissance de la ferrite bainitique au microscope à platine chauffante pour une série d'alliages et remarquent qu'un changement de mécanisme survient vers 350°C (5, 103). Au dessus de cette température ils trouvent des énergies d'activation très faibles, de l'ordre de 2 à 8 Kcal/mole, et pour des températures inférieures des énergies, de 17 à 20 Kcal/mole. Leurs résultats expérimentaux, même s'ils impliquent une très faible énergie d'activation dans le domaine le plus élevé de températures, montrent qu'un mécanisme de cisaillement règle essentiellement la vitesse de réaction. Dans ce domaine, la vitesse d'avancement du front de ferrite est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mm/s, si l'on s'en tient à leurs résultats en fonction de la composition de l'alliage.

Il serait fort intéressant de pouvoir, dans notre cas, comparer la vitesse de propagation du front de cisaillement aux vitesses de croissance de la ferrite rapportées par ces auteurs. En effet, une estimation de la vitesse de propagation du front de cisaillement dans l'alliage Fe-0,9 % C- 3,85 % Si, s'avère possible : à la température de 300°C là où le mécanisme change de régime, vitesse de migration du carbone dans la ferrite et vitesse d'avancement par cisaillement sont égales. La distance de migration d'un atome de carbone dans la ferrite par unité de temps à 300°C donne alors l'ordre de grandeur de la vitesse de propagation du cisaillement.

Des mesures de diffusion à l'aide de carbone ^{14}C dans une ferrite contenant 3,5 % Si en poids et pour le domaine de températures compris entre 350 et 1000°C donnent $D_0 = 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$. et $Q = 18.9 \text{ Kcal/mole}$ (*). A partir de ces données, nous trouvons que la diffusivité du carbone dans la ferrite à 300°C est $1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{S}$ et à 420°C $1.98 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{S}$.

La distance de migration du carbone dans la ferrite à 300°C est à peu près de $3 \times 10^{-6} \text{ mm}$ dans une seconde ce qui correspond à une dizaine de distances réticulaires. Comme nous avons admis que le cisaillement est lent

* *Diffusion Data* 4 (1970) 32.

et quasi continu, le fait de considérer une distance efficace de diffusion de l'ordre de 10 distances réticulaires ($\sim 30 \text{ \AA}$) est raisonnable. Si nous voulons atteindre la limite où la distance de diffusion est réduite à une seule distance réticulaire, cela exige un temps beaucoup plus court de $8 \times 10^{-3} \text{ s}$. Diffusion et cisaillement se feraient alors simultanément. Dans l'un et l'autre cas on aurait respectivement une vitesse de propagation du cisaillement de $3 \times 10^{-6} \text{ mm/s}$ et $4 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$. Cet ordre de grandeur est en parfait accord avec les vitesses de croissance que l'on mesure dans des aciers suffisamment riches en carbone et contenant des éléments substitutionnels (5, 30, 103). Par contre, le modèle de diffusion du carbone dans l'austénite proposé par Kaufman, Radcliffe et Cohen (23) prévoit des vitesses de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} mm/s .

On remarque également que la croissance brutale des cellules ferritiques par processus martensitique est invraisemblable. Compte tenu de la largeur de ces cellules (0.2 à $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ environ à 420°C) la distance que le carbone devrait traverser dans la ferrite serait de l'ordre de $0.15 \text{ }\mu\text{m}$ (demi-largeur d'une cellule ferritique). Pour cela il faudrait un temps relativement long, de l'ordre de $\frac{x^2}{D} \sim 100$ secondes à 420°C . Une trempe d'arrêt de la réaction permettrait alors de retenir une quantité importante de carbone dans les cellules fraîchement nées, et d'observer l'apparition de carbures lors d'un revenu ultérieur. Dans ce même chapitre (§ IV) nous avons vu qu'aucune indication de revenu de la ferrite bainitique n'est observée.

Nous optons donc, comme J. Pomey (32), en faveur d'une croissance lente des cellules ferritiques, qui se ferait à une vitesse de l'ordre de 10^{-5} mm/s .

CONCLUSIONS

Nous avons étudié la réaction bainitique d'un alliage Fe - 0.9 % C - 3.85 % Si dans tout le domaine de températures où elle se produit de 250 à 450°C. La transformation a lieu en deux étapes : une première où l'austénite métastable se décompose en donnant une ferrite exempte de carbures tout en s'enrichissant en carbone, et une deuxième que l'on observe dans des temps raisonnables seulement au dessus de 400°C et où l'austénite enrichie se décompose lentement en ferrite et carbures bainitiques.

Nous avons surtout étudié la première étape que l'on peut considérer comme étant la réaction bainitique proprement dite. L'étude radiocristallographique montre que l'austénite s'enrichit progressivement au cours de la réaction pour atteindre une teneur limite en carbone qui varie de 1.75 à 2.10 % C quand la température varie de 450 à 290°C. Simultanément, le silicium est l'objet d'une partition entre ferrite et austénite. Le dosage par spectrométrie Mössbauer des phases austénitique et ferritique en fin de première étape met en évidence une décomposition plus complète de l'austénite lorsque la température s'abaisse ; elle permet d'évaluer la teneur en carbone de la ferrite qui varie de 0.10 à 0.30 % pour les températures comprises entre 390 et 340°C. Ces résultats nous ont permis de conclure à l'existence d'un équilibre métastable $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$ en fin de première étape.

L'effet Mössbauer confirme par ailleurs qu'il existe une répulsion C - C. Combiné avec la diffraction des rayons X, il permet de révéler une attraction C-Si dans l'austénite qui est responsable de l'absence de précipitation de cémentite.

L'étude cinétique met en évidence deux processus essentiels qui se succèdent au cours de la première étape : Un processus athermique d'avancement par cisaillement de l'interface γ/α et un processus diffusionnel qui établit l'équilibre thermodynamique. L'étude microscopique confirme l'existence de ces deux processus : des cellules ferritiques se développent de préférence aux joints de grains austénitiques et se multiplient par germination sympathique. Ces cellu-

les se soudent ultérieurement pour constituer de grosses aiguilles ferritiques à l'aspect indenté. Nous avons démontré que la croissance des cellules ferritiques se fait à vitesse finie et qu'elle est le résultat de deux phénomènes compétitifs, la propagation de l'interface par cisaillement et la diffusion du carbone dans la ferrite. Cette dernière, plus faible à basses températures, gouverne la cinétique en dessous de 300°C. Des carbures précipitent alors à l'interface α/γ et l'énergie d'activation devient 21 Kcal/mole.

Des expériences par trempe étagée bainitique nous ont permis de déceler l'existence d'une barrière à l'avancement interfacial. Cette teneur limite maximale en carbone x_T , est différente de la teneur x_T^0 où $\Delta F_{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$ sans diffusion des atomes de carbone. En effet, la réaction de cisaillement s'accompagne de la diffusion des interstitiels. La vitesse de cisaillement paraît d'ailleurs influencée par la composition de l'alliage. Ainsi avons-nous proposé un mécanisme d'explication de la transformation bainitique, qui met en lumière son caractère hybride.

Lors de l'examen de la deuxième étape de la réaction bainitique, nous avons montré que le carbure précipitant de l'austénite est un silicocarbure. Son point de Curie est de l'ordre de 400°C. Son spectre Mössbauer révèle deux catégories de sites cristallographiques, les uns attribués aux environnements du silicium, les autres aux environnements du carbone. Le spectre Mössbauer du silicocarbure de Marles, effectué pour la première fois, révèle des caractéristiques voisines. Des environnements d'atomes de fer analogues doivent exister dans les deux carbures. De plus, dans le premier carbure, le carbone doit être plus abondant que le silicium, alors que le contraire se passe dans le silicocarbure de Marles.

Enfin, la spectrométrie Mössbauer nous a permis de déceler l'influence du traitement thermique sur la distribution du silicium dans la ferrite. Un refroidissement lent à partir d'une température élevée (700 à 750°C) favorise l'ordre qui peut aller jusqu'à la formation d'une solution solide ordonnée $Fe_{15}Si$.

ANNEXE I

Dans le but d'étudier la décomposition de l'austénite métastable aux basses températures, il est nécessaire d'établir l'énergie libre (assimilée à l'enthalpie libre dans le cas d'un solide) en fonction de la composition des phases austénite, ferrite et cémentite, et de la température.

A titre d'exemple, on montre (*figure 49*) la variation de l'énergie libre des phases α , γ et Fe_3C en fonction de la composition pour la température de 700°K (427°C), comme elle a été déterminée par Kaufman, Radcliffe et Cohen (23).

Plusieurs informations peuvent être tirées de tels calculs :

1 a - Composition de la ferrite $x_{\alpha/\text{cm}}$ en équilibre avec une cémentite de teneur en carbone $x_{\text{cm}} = 0.25$ at.

b - L'équilibre métastable entre ferrite de teneur $x_{\alpha/\gamma}$ et austénite de teneur $x_{\gamma/\alpha}$.

2 - La variation de l'énergie libre au cours des réactions suivantes :

a - L'austénite donne une ferrite de même composition en carbone supposée cubique ($\Delta F \gamma \rightarrow \alpha$).

b - L'austénite donne une martensite (tétragonale) ($\Delta F \gamma \rightarrow \alpha'$).

c - L'austénite donne un mélange d'austénite ($x_{\gamma/\alpha}$) et de ferrite ($x_{\alpha/\gamma}$) en équilibre ($\Delta F \gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$).

d - L'austénite donne un mélange de ferrite ($x_{\alpha/\text{cm}}$) et de cémentite $x_{\text{cm}} = 0.25$ en équilibre ($\Delta F \gamma \rightarrow \alpha + \text{cm}$).

La *figure 50* montre la variation de l'énergie libre au cours des réactions citées précédemment en fonction de la température pour une teneur

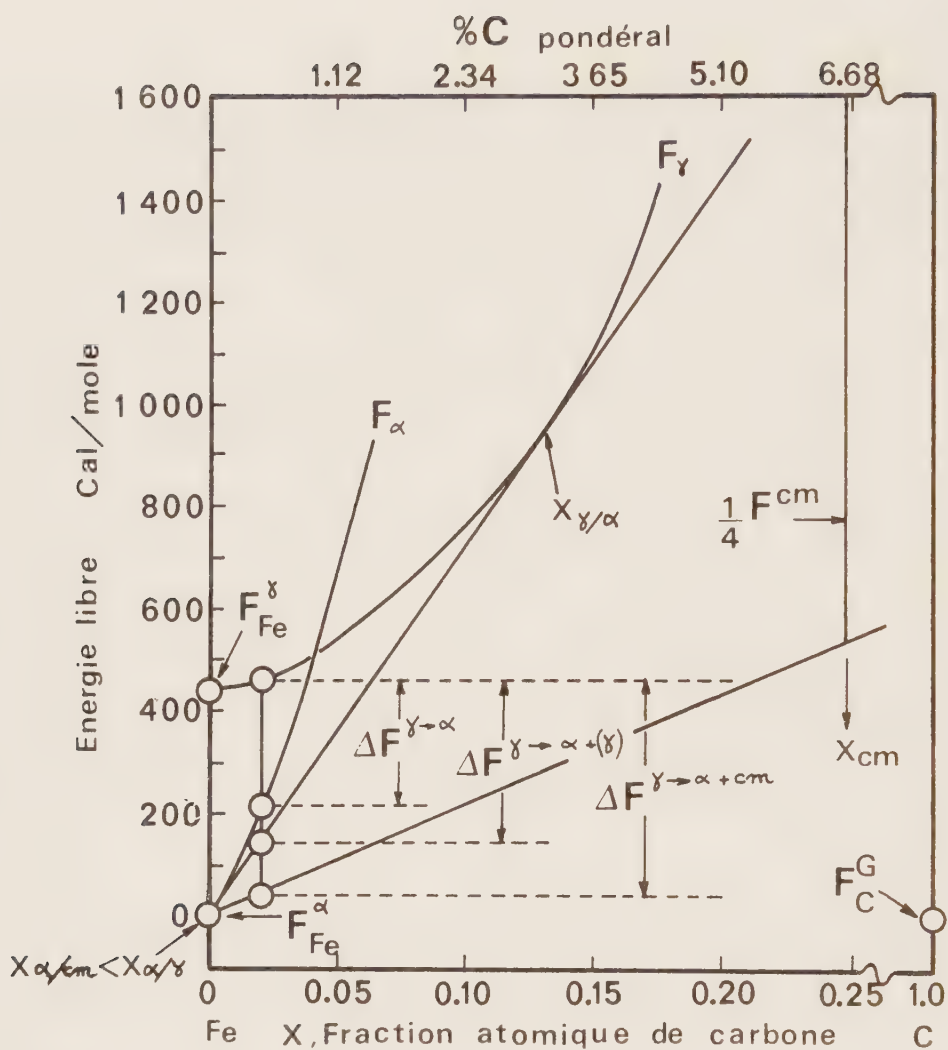


FIGURE 49

Energie libre des phases austénite (γ), ferrite (α) et cémentite (Cm) à la température de 700°K (427°C) en fonction de la composition (23). Sur la même figure est représentée la variation d'énergie libre pour les réactions (1) $\gamma \rightarrow \alpha$ (2) $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$ (3) $\gamma \rightarrow \alpha + cm$, à la température de 700° K, pour une teneur X en carbone.

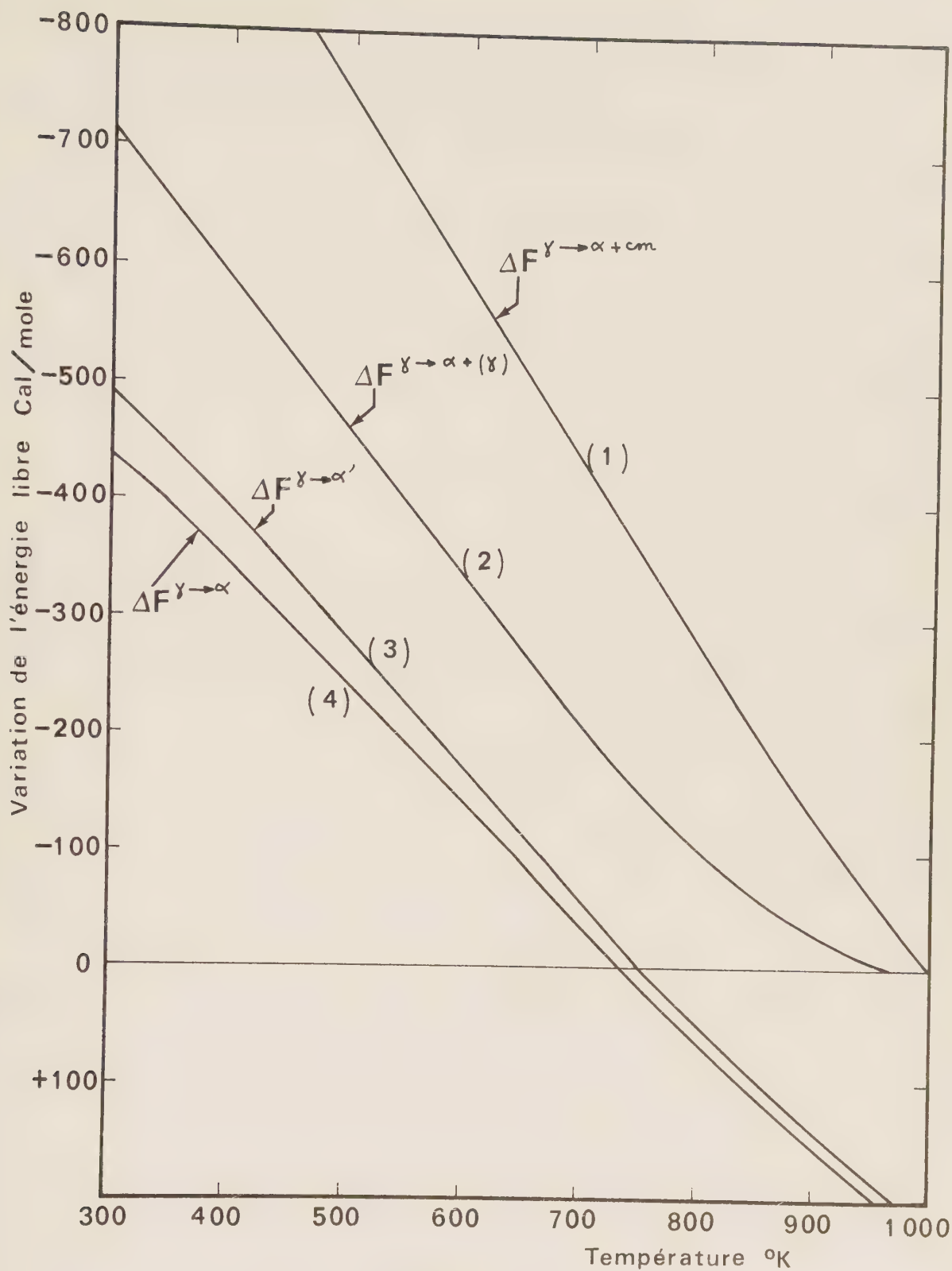


FIGURE 50

Variation de l'énergie libre lors de la décomposition de l'austénite métastable selon les réactions :

(1) $\gamma \rightarrow \alpha + cm$ (2) $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$ (3) $\gamma \rightarrow \alpha'$ (martensite tétragonale) (4) $\gamma \rightarrow \alpha$ (ferrite cubique centrée de même composition que l'austénite).

initiale de l'austénite métastable 4 % at.C.

Nous allons décrire les deux modèles thermodynamiques les plus simples qui permettent de tels calculs :

1 - Le modèle géométrique dû principalement à Kaufman, Radcliffe et Cohen (23).

2 - Le modèle énergétique de Darken et Smith (65). Ces deux modèles font appel à la thermodynamique statistique des solutions solides interstitielles.

I - Le modèle géométrique

Une structure cristalline γ possédant n sites interstitiels par atome du réseau, voit tous ces sites occupés quand la fraction atomique des atomes d'insertion atteint la valeur limite $\frac{n}{n+1}$. L'énergie libre F^γ d'une telle solution solide γ composée d'atomes A et d'interstitiels C à la température T peut être exprimée par :

$$F^\gamma = \left[1 - \left(\frac{n+1}{n} \right) \right] F_A^\gamma + \left(\frac{n+1}{n} \right) \times F_{AC_n}^\gamma + F_E^\gamma - TS_p^\gamma \quad (1)$$

- F_A^γ est l'énergie libre du corps pur A dans la structure γ .
- $F_{AC_n}^\gamma$ l'énergie libre d'une phase hypothétique AC_n qui possède la structure γ et dont la teneur en atomes C, $\frac{n}{n+1}$ correspond à l'occupation totale des sites interstitiels.
- F_E^γ est l'énergie libre de mélange et contient toutes les autres contributions à l'énergie libre de la phase γ : énergie élastique, énergie d'interaction électronique, entropie électronique et de vibration, entropie due à un écart à la distribution aléatoire tel que mise en ordre ou formation d'amas.
- S_p^γ est l'entropie de configuration d'une distribution aléatoire des atomes C sur les sites interstitiels du réseau.

Les termes F_A^γ et F_{AC}^γ ne dépendent que de la température, puisqu'ils concernent des corps de composition fixe. F_E^γ est une fonction de la température et de la composition ; elle est, bien entendu, nulle pour les limites : $x = 0$ et $x = \frac{n}{n+1}$, puisque dans ce cas on a respectivement affaire au corps pur A et au corps pur AC_n . S_p^γ ne dépend que de la composition, il représente simplement le nombre de complexions du système et son calcul statistique est possible.

Si N_o est le nombre d'Avogadro,

xN_o : nombre d'atomes interstitiels C par mole d'alliage

$(1-x) N_o$: nombre d'atomes A par mole d'alliage

$n (1-x) N_o$: nombre total de sites interstitiels par mole, et

$n (1-x) N_o - x N_o$: nombre de sites interstitiels non occupés par mole.

$$S_p^\gamma = K \log W = K \log \frac{[\text{nombre total de sites interstitiels}]!}{[\text{nombre de sites occupés}]! [\text{nombre de sites vides}]!}$$

alors

$$S_p^\gamma = K \log \frac{[n (1-x) N_o]!}{[xN_o]! [n (1-x) N_o - xN_o]!}$$

et

$$S_p^\gamma = -R \left[x \log \left(\frac{x}{n} \right) - n (1-x) \log (1-x) + n \left(1 - \frac{x (n+1)}{n} \right) \log \left(1 - \frac{x (n+1)}{n} \right) \right] \quad (2)$$

Les connaissances actuelles ne permettent pas le calcul des termes F_A^γ , F_{AC}^γ et F_E^γ . Le calcul de l'entropie de configuration, au contraire, a été l'objetⁿ de raffinement pour tenir compte des particularités physiques d'une solution solide interstitielle.

Si l'on suppose que les forces d'interaction élastique ou électrostatique (18) entre les interstitiels excluent l'occupation de S_γ sites d'insertion autour d'un site déjà occupé, un atome C placé dans la solution solide γ

bloque $Z = 1 + S_\gamma$ sites des sites disponibles.

L'équation (1) devient dans ce cas :

$$F^\gamma = \left[1 - \left(\frac{n+Z}{n} \right) x \right] F_A^\gamma + \left(\frac{n+Z}{n} \right) x F_{AC_{n/Z}}^\gamma + F_E^\gamma - TS_p^\gamma \quad (3)$$

puisque la teneur limite de la solution solide γ en atomes interstitiels C est alors $\frac{n}{n+Z}$. Dans ce modèle on suppose que Z ne varie pas en fonction de la température.

Pour calculer dans ce cas l'entropie de configuration, le nombre total de sites permis devient $n(1-x) N_o/Z$. Le nombre de configurations pour que ces sites soient occupés ou non est :

$$\frac{[n(1-x) N_o/Z]!}{[xN_o]! [n(1-x) N_o/Z - xN_o]!}$$

et puisque chaque atome interstitiel compte Z fois, il y a Z^{xN_o} façons différentes d'arranger xN_o atomes C dans les sites occupés. Le nombre des complexions du système est alors :

$$W = Z^{xN_o} \frac{[n(1-x) N_o/Z]!}{[xN_o]! [n(1-x) N_o/Z - xN_o]!}$$

L'entropie de configuration $S_p^\gamma = K \log W$ devient

$$S_p^\gamma = -\frac{R}{Z} \left[xZ \log \left(\frac{x}{n} \right) - n(1-x) \log (1-x) + n \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \log \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \right] \quad (4)$$

Cette expression coïncide, bien entendu, avec l'expression (2) pour $z = 1$, c'est à dire lorsque $S_\gamma = 0$.

L'équation (3) en combinaison avec l'équation (4) permet de calculer les potentiels chimiques (ou énergies libres partielles molaires) $\bar{F}_A^\gamma$, $\bar{F}_C^\gamma$ puis les activités des constituants A et C dans la solution solide γ . On utilise pour cela les formules de définition :

$$\bar{F}_A^\gamma = F^\gamma - x \frac{\partial F^\gamma}{\partial x} \quad \text{et} \quad \bar{F}_C^\gamma = F^\gamma + (1-x) \frac{\partial F^\gamma}{\partial x}$$

dont l'interprétation est donnée *figure 51*.

On obtient alors :

$$\bar{F}_A^\gamma = F_A^\gamma + \frac{nRT}{z} \log \left[\frac{n-x(n+z)}{n(1-x)} \right] + F_E^\gamma - x \frac{\partial F_E^\gamma}{\partial x} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \bar{F}_C^\gamma = & \left(\frac{n+z}{n} \right) F_{AC_{n/z}}^\gamma - \frac{z}{n} F_A^\gamma + RT \log \left[\frac{x}{n - (n+z)x} \right] + \\ & + F_E^\gamma + (1-x) \frac{\partial F_E^\gamma}{\partial x} \end{aligned} \quad (6)$$

Puisque F_A^γ et $F_{AC_{n/z}}^\gamma$ sont des fonctions uniquement de la température on peut écrire :

$$\bar{F}_C^\gamma = \phi(T) + RT \log \left[\frac{x}{n - (n+z)x} \right] + F_E^\gamma + (1-x) \frac{\partial F_E^\gamma}{\partial x} \quad (7)$$

L'activité du constituant C dans la solution solide interstitielle par rapport à l'état standard S est définie par la relation $\bar{F}_C^\gamma - F_C^S = RT \log a_C^\gamma \Big|_C^S$ (8)

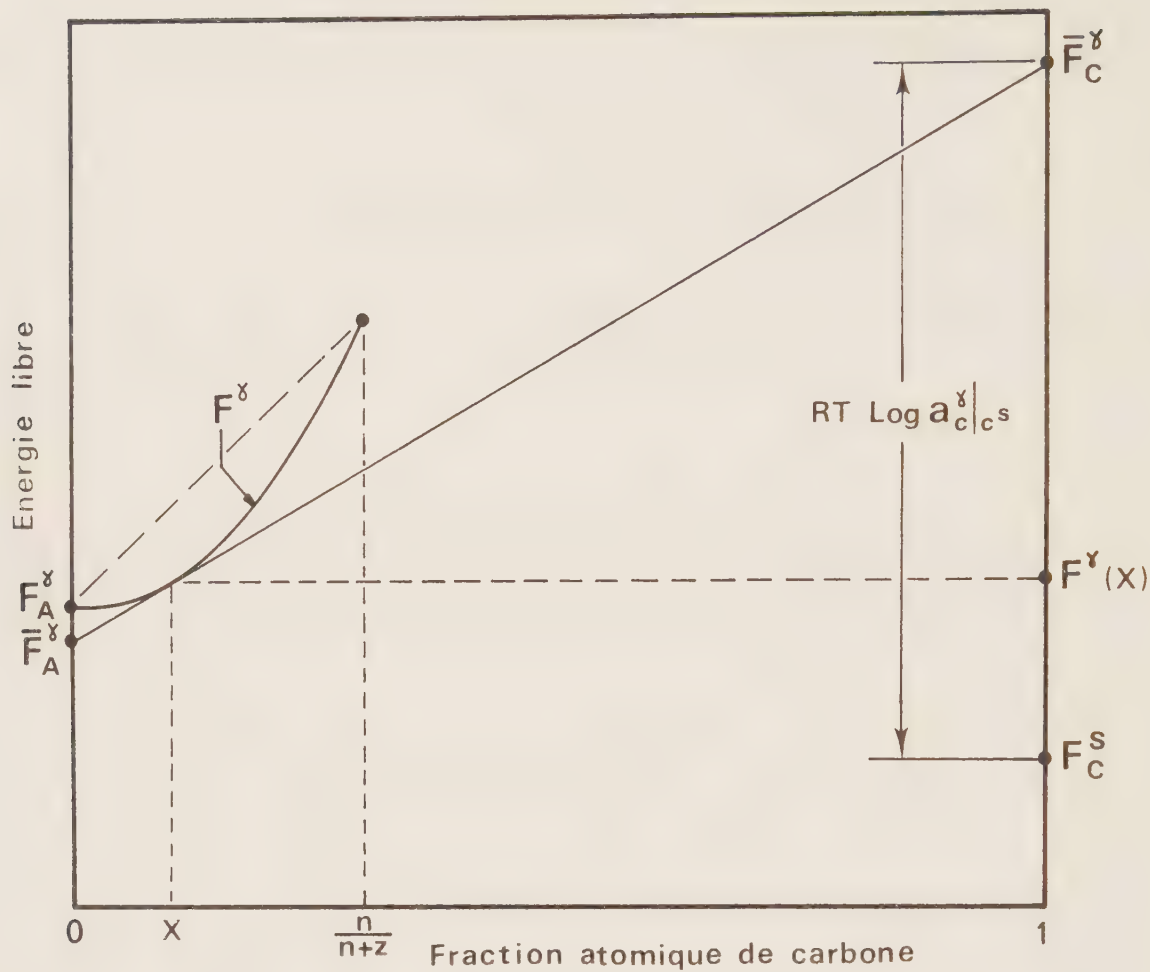


FIGURE 51

Représentation schématique de l'activité des atomes interstitiels C et des potentiels chimiques des constituants A et C dans la solution solide γ .

En combinant les équations (7) et (8) on peut alors écrire :

$$\boxed{\begin{aligned} RT \log a_C^\gamma \Big|_C^S &= \Phi(T) + RT \log \left[\frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + \\ &+ F_E^\gamma + (1-x) \frac{\partial F_E^\gamma}{\partial x} \end{aligned}} \quad (9)$$

Cette équation montre que l'activité de l'interstitiel C dans la solution γ dépend, à une température donnée, de la composition x de deux façons différentes : d'une part, à travers l'entropie de configuration et d'autre part à travers l'énergie libre de mélange, qu'on ne sait pas calculer. Pour tourner cette difficulté on définit : $F_E^\gamma = H_E^\gamma - TS_E^\gamma$ où H_E^γ et S_E^γ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange qui sont nulles pour $x = 0$ et $x = \frac{n}{n+Z}$. On admet ensuite qu'approximativement :

$$H_E^\gamma \sim x H^\gamma \quad \text{et} \quad S_E^\gamma \sim x S^\gamma$$

où H^γ et S^γ sont des constantes. Dans ces conditions, l'équation (5) et l'équation (9) deviennent :

$$\boxed{\bar{F}_A^\gamma - F_A^\gamma = RT \log a_A^\gamma \Big|_A^\gamma = \frac{nRT}{Z} \left[\frac{n - x(n+Z)}{n(1-x)} \right]} \quad (10)$$

et

$$\boxed{\begin{aligned} \bar{F}_C^\gamma - F_C^S &= RT \log a_C^\gamma \Big|_C^S = RT \log \left[\frac{x}{n - (n+Z)x} \right] \\ &+ [\Phi(T) + H^\gamma - TS^\gamma] \end{aligned}} \quad (11)$$

$$\text{d'où } \log a_C^\gamma = \log \left[\frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + \frac{C + DT}{RT}$$

Dans le cas de l'austénite où $n = 1$ et $x \equiv x_\gamma$ cette formule devient :

$$\text{Log} a_\gamma = \text{Log} \frac{x_\gamma}{1 - (2 + S_\gamma)x_\gamma} + \frac{C + DT}{RT} \quad (12)$$

(voir page 73)

II - Le modèle énergétique

Ce modèle, développé par Darken (65) a été appliqué au cas d'une solution solide de carbone dans l'austénite ($n = 1$).

On considère que la solution solide interstitielle est formée par l'addition de m atomes de carbone dans un réseau constitué initialement de N_1 atomes de fer.

La fonction de partition f pour chaque atome de carbone contient deux termes. Le premier provient de la probabilité qu'il y a pour un atome de carbone de ne pas être placé auprès d'un site occupé et le second de celle d'être au voisinage d'un site occupé.

La fonction de partition pour chaque atome 1, 2, 3, ... m de carbone est alors :

$$\begin{aligned} f_1 &= N_1 \theta_1 \\ f_2 &= (N_1 - 13) \theta_1 + 12 \theta_2 \\ f_3 &= (N_1 - 26) \theta_1 + 24 \theta_2 \\ &\dots\dots\dots \\ f_m &= [N_1 - 13(m-1)] \theta_1 + 12(m-1) \theta_2 \end{aligned}$$

où $\theta_1 = \exp [-W'/RT]$ et $\theta_2 = \exp [-W_\gamma/RT]$

W est l'énergie nécessaire pour placer un atome de carbone dans un site voisin de sites inoccupés et W_γ est l'énergie pour placer un atome de carbone dans un site proche d'un site déjà occupé.

Il est toujours possible de choisir l'origine de l'énergie en posant $W' = 0$. On obtient alors :

$$f = \frac{[N_1 (N_1 - 13 + 12 \theta_2) (N_1 - 26 + 24 \theta_2) \dots \dots \dots]}{m !}$$

qui se réduit à l'expression :

$$f = \frac{(13 - 12 \theta_2)^m \left[\frac{N_1}{13 - 12 \theta_2} \right] !}{\left[\frac{N_1}{13 - 12 \theta_2} - m \right] ! m !}$$

soit

$$\begin{aligned} \text{Log} f &= m \text{Log} (13 - 12 \theta_2) + \left(\frac{N_1}{13 - 12 \theta_2} \right) \text{Log} \left(\frac{N_1}{13 - 12 \theta_2} \right) - m \text{Log} m \\ &\quad - \left(\frac{N_1}{13 - 12 \theta_2} - m \right) \text{Log} \left(\frac{N_1}{13 - 12 \theta_2} - m \right) \end{aligned}$$

Puisque $\overline{F}_C^\gamma = N_O \left(\frac{\partial E}{\partial m} \right)_{P,T,N_1} = - RT \left(\frac{\partial \text{Log} f}{\partial m} \right)_{T,V,N_1}$

on obtient $\overline{F}_C^\gamma = RT \text{Log} \left(\frac{m}{N_1} \right) - RT \text{Log} \left[1 - \frac{(13 - 12 \theta_2)m}{N_1} \right]$ (14)

On remarque que $\frac{m}{N_1} = \frac{x N_O}{(1-x) N_O} = \frac{x}{1-x}$ où tenant compte de la formule

$\overline{F}_C^\gamma = RT \text{Log} a_C^\gamma + I$, I étant une fonction qui dépend uniquement de la température, on obtient :

$$RT \log a_C^\gamma + I = RT \log \frac{x}{1-x} - RT \log \left[\frac{1 - (14-12\theta_2)x}{1-x} \right] \quad (15)$$

qui devient :

$$RT \log a_C^\gamma = RT \log \left[\frac{x}{1 - (14-12\theta_2)x} \right] - I \quad (16)$$

soit posant $\theta_2 = e^{-\frac{W_\gamma}{RT}}$ (W_γ = énergie d'interaction entre atomes de carbone premiers voisins dans l'austénite), et $a_C^\gamma \equiv a_\gamma$

$$\log a_\gamma = \log \frac{x_\gamma}{1 - [2+12(1-e^{-\frac{W_\gamma}{RT}})]x_\gamma} + \frac{C + DT}{RT} \quad (17)$$

qui n'est autre que l'équation (12) si l'on pose

$$S_\gamma = 12 \left(1 - e^{-\frac{W_\gamma}{RT}} \right)$$

III - Extrapolation de la courbe Ae_3 dans le domaine de l'austénite métastable

Pour faire ce calcul, on suppose que la teneur en carbone $x_{\alpha/\gamma}$ de la ferrite en équilibre avec l'austénite de teneur $x_{\gamma/\alpha}$ est pratiquement nulle.

Dans ce cas :

$$\bar{F}_{Fe}^\alpha |_{x_{\alpha/\gamma}} \approx \bar{F}_{Fe}^\alpha = \bar{F}_{Fe}^\gamma |_{x_{\gamma/\alpha}} = F_{Fe}^\gamma + \frac{n_\gamma RT}{Z_\gamma} \log \left[\frac{n_\gamma - x_\gamma (n_\gamma + Z_\gamma)}{n_\gamma (1-x_\gamma)} \right]$$

en utilisant l'équation (10).

En posant $n_\gamma = 1$ on trouve

$$\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} = F_{Fe}^\alpha - F_{Fe}^\gamma = \frac{RT}{Z_\gamma} \log \left[\frac{1 - (1+Z_\gamma)x_\gamma}{1-x_\gamma} \right] \quad (18)$$

$\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ est connue en fonction de la température (69) par l'équation empirique

$$F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} = -1202 + 2.63 \times 10^{-3} T^2 - 1.54 \times 10^{-6} T^3 \text{ cal/mole}$$

pour les températures inférieures à 950°K.

Le calcul de $x_{\gamma/\alpha}$ est alors possible à partir de l'équation (18) si on connaît la valeur de $z_{\gamma} = 1 + S_{\gamma}$.

Loi de JOHNSON et MEHL (96) : Valeurs de l'exposant n d'après Christian (99).

I - Transformations polymorphiques, précipitation discontinue, réactions eutectoïdes, croissance contrôlée par mécanisme interfacial.	
Conditions	n
<i>a - Germination au hasard</i>	
- Vitesse de germination croissante	> 4
- Vitesse de germination constante	4
- Vitesse de germination décroissante	3 à 4
- Vitesse de germination nulle (saturation des sites de germination immédiate)	3
<i>b - Germination localisée (après saturation de sites de germination)</i>	
- aux joints des grains (surfaces)	1
- aux arêtes des grains	2
- sur les coins des grains	3
II - Croissance contrôlée par un mécanisme de diffusion	
<i>a - Cristaux de forme quelconque de dimensions initiales négligeables</i>	
Vitesse de germination croissante	$> 5/2$
Vitesse de germination constante	$5/2$
Vitesse de germination décroissante	$3/2$ à $5/2$
Vitesse de germination nulle (saturation)	$3/2$
<i>b - Croissance de particules de volume initial appréciable</i>	1 à $3/2$
<i>c - Aiguilles et platelets petits par rapport à leurs distances</i>	1
<i>d - Epaississement de longs cylindres (aiguilles), après inter-pénétration complète</i>	1
<i>e - Epaississement de plaques de très grandes dimensions, après interpénétration complète</i>	$\frac{1}{2}$
<i>f - Précipitation sur les dislocations (premiers stades)</i>	$\sim \frac{1}{2}$

La spectrométrie Mössbauer nous a fait penser que la teneur en silicium de l'austénite résiduelle en fin de première étape de la réaction bainitique est plus élevée que la teneur moyenne de l'alliage. Ces résultats sont confirmés par l'analyse à la microsonde de Castaing qui montre que l'austénite est plus riche en silicium que la ferrite.

Nous avons été très surpris par ces résultats, qui introduisent d'ailleurs une imprécision dans nos calculs du taux de carbone dans l'austénite et la ferrite. En effet, il a été souvent mentionné (9, 38, 63) que les éléments substitutionnels ne peuvent présenter de partition durant la réaction bainitique, à la fois en raison de la faible diffusivité de ces éléments dans le domaine de température impliqué et du caractère de cisaillement de la transformation.

Nous nous sommes d'abord assurés que notre alliage est bien homogénéisé lors de la mise en solution du carbone et du silicium dans l'austénite à 1130°C. En effet, contrairement au travail de J.M. Schissler (38) qui s'est placé en dehors du domaine de solubilité, nous avons limité la teneur en carbone de notre alliage à 0.9 % en poids au lieu de 1.5 %. De cette façon, nous nous prémunissons contre la précipitation de carbures, silicocarbures ou graphite dans l'austénite initiale comme l'a observé J.M. Schissler (38). L'austénitisation dure 45 minutes. Par trempe martensitique à la température ambiante, nous avons vérifié à la microsonde de Castaing que l'alliage est homogène en silicium. Ainsi pouvons-nous affirmer que la partition du silicium est liée uniquement aux particularités de la transformation bainitique de notre alliage. J.M. Schissler de son côté remarque qu'il n'y a pas de partition de silicium pour un alliage à 1.5 % C - 3.9 % Si lors de la transformation à 420°C (38). La simple différence des conditions initiales, c'est à dire d'une part l'appauvrissement en carbone de l'alliage lors du traitement d'austénitisation (38) et de l'autre la conservation de la teneur en carbone, peuvent à eux seuls, expliquer la divergence des résultats expérimentaux ultérieurs. En effet, il est certain que l'apparition de silicocarbures entraîne également un appauvrissement en silicium.

Essayons maintenant, au vu des mécanismes de la transformation bainitique tels que nous les décrivons dans le chapitre VI, de comprendre comment et quand peut intervenir la partition du silicium. En effet, nous ne pouvons

en aucun cas invoquer la seule diffusion du silicium dans les matrices ferritiques et austénitiques. Dans une austénite à 1 % Si et 0.47 % C on a $D_0 = 4.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{sec.}$ avec une énergie d'activation de 48 Kcal/mole (*). A 420°C, le coefficient de diffusion D vaut donc $0.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$. Ainsi un atome de silicium ne migrerait-il que de 40 Å pendant le temps de la réaction (40 minutes). Il est bien évident que ceci ne peut expliquer de quelque façon que ce soit les phénomènes que nous avons observés. En conséquence, nous proposons le modèle suivant : l'avancement du front de cisaillement α/γ est lent, suffisamment lent pour que la ferrite qui progresse soit appauvrie en carbone au fur et à mesure de cet avancement. A cette occasion, le flux de carbone qui traverse l'interface est considérable puisque la ferrite perd pratiquement tout le carbone et que en fin de réaction nous avons à peu près autant de ferrite que d'austénite. Lors de cet enrichissement en carbone de l'austénite au front réactionnel, la probabilité pour que les atomes de silicium restent dans l'austénite est d'autant plus forte que l'attraction carbone-silicium est plus importante. Or, cette attraction a été mise clairement en évidence, *chap. III*, § II-4. Les atomes de silicium ainsi drainés par le carbone sont donc ceux qui se trouvent à l'interface α/γ . La diffusion volumique du silicium est donc totalement hors de propos. L'homogénéisation en silicium de l'austénite qui s'enrichit est alors difficile. Elle limite l'étendue des cellules ferritiques au même titre que la teneur en carbone (x_T^I). Nous pensons que ce frein à la croissance est heureusement contrebalancé par la germination de nouvelles cellules à l'extrémité des cellules initiales. Le phénomène de "germination sympathique" en est que mieux justifié.

* *Diffusion Data* 5 (1971) 288.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. KUMAR *Physical Metallurgy of Iron and Steel*
Asian Publishing House, London (1962).
- (2) E.S. DAVENPORT, E.C. BAIN *Trans. AIME* 90, (1930) 117.
- (3) A. SCHRADER, F. WEWER *Arch. Eisenhüt.* 23 (1952) 489.
- (4) S.J. MATAS, R.F. HEHEMAN *Trans. AIME*, 221, (1961) 179.
- (5) R.M. GOODENOW, S.J. MATAS
et R.F. HEHEMAN *Trans. AIME*, 227, (1963) 651.
- (6) H.I. AARONSON, C. WELLS *Trans. AIME*, 206, (1956) 1216.
- (7) S.V. RADCLIFFE, E.E. ROLLASON *J. Iron Steel Inst.* 191, (1959) 56.
- (8) G. DELBART, A. CONSTANT, A. CLERC *Courbes de Transformation IRSID*, vol. I à IV.
- (9) C. ZENER *Trans. AIME*, 167 (1946) 550.
- (10) W. HOFMAN, A. SCHUMACHER *Arch. Eisenhüt.* 26 (1955) 99.
- (11) A.R. TROIANO, T. LYMAN *Trans. ASM*, 37 (1946) 402.
- (12) E.P. KLIER, T. LYMAN *Trans. AIME*, 158 (1944) 394.
- (13) T. LYMAN, A.R. TROIANO *Trans. AIME*, 162 (1945) 196.
- (14) T. KÔ, J.A. COTTRELL *J. Iron Steel Inst.* 172 (1952) 307.
- (15) J.R. VILLELA, G. GUELICH et
E.C. BAIN *J. Iron Steel Inst.* 24 (1936) 225.
- (16) A. PORTEVIN, P. CHEVENARD *C.R. Acad. Sc. Paris* 204 (1937) 772.
- (17) A. PORTEVIN, M. JOLIVET *J. Iron Steel Inst.* 207 (1938) 1412.
- (18) G.V. SMITH, R.F. MEHL *Trans. AIME* 150 (1942) 211.
- (19) A. HULTGREN *Trans. ASM* 39 (1947) 915.
- (20) F. FORSTER, E. SCHEIL *Z. Metallkunde* 32 (1940) 165.
- (21) A.B. GRENINGER, A.R. TROIANO *Trans. AIME*, 140 (1940) 307.
- (22) K. TSUYA *J. Mech. Lab.* 2 (1956) 20
- (23) L. KAUFMAN, S.V. RADCLIFFE
et M. COHEN *Decomposition of Austenite by Diffusional
Processes Interscience*, New York, London (1962)
- (24) C. ZENER *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 950.
- (25) M. HILLERT *M. Jernkonsters Ann.* 141 (1957) 757.
- (26) P. VASUDEVAN, L.W. GRAHAM
et H.J. AXON *J. Iron Steel Inst.* 190 (1958) 386.
- (27) J.S. WHITE, W.S. OWEN *J. Iron Steel Inst.* 195 (1960) 79.
- (28) J. BARFORD *J. Iron Steel Inst.* 204 (1966) 609.
- (29) G. R. SPEICH, M. COHEN *Trans. AIME*, 218 (1960) 1050.
- (30) G. R. SPEICH *Decomposition of Austenite by Diffusional
Processes Interscience*, New York, London (1962)
- (31) W.S. OWEN *Trans. ASM* 46 (1954) 812.

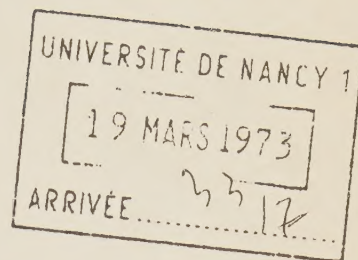
- (32) J. POMEY *Mém. Scient. Rev. Mét.* 63 (1966) 509.
- (33) J. DELIRY, M.WINTENBERGER,
et J.POMEY *C.R. Acad. Sc. Paris* 252 (1961) 2713.
- (34) J. DELIRY *Rev. Met.* 62 (1965) 527.
- (35) J.C. FISCHER *Trans. AIME* 194 (1953) 918.
- (36) J. PHILIBERT, C.CRUSSARD *J.Iron Steel Inst.* 180 (1955) 39.
- (37) M.A.KRISTAHL *Fiz. Metal. Metallov.* 9 (1960) 317.
- (38) J.M. SCHISSLER *Thèses, Nancy* (1972)
- (39) J.M.SCHISSLER, G. METAUER *C.R. Acad. Sc. Paris* 270 C (1970) 1162.
- (40) J.M. SCHISSLER, G. METAUER *C.R. Acad. Sc. Paris* 270 C (1970) 1785.
- (41) G. KONOVAL, L. ZWELL, L.A. GORMAN
W.C. ZWELL, L.A. GORMAN, W.C.
LESLIE *Nature*, 184 (1954) 1862.
- (42) R.C. RUHL, M. COHEN *Trans. AIME* 245 (1969) 241.
- (43) E.C. BAIN, H.W. PAXTON *Les éléments d'addition dans l'acier.*
Dunod, Paris (1968).
- (44) R.H. ERICKSEN, R. TAGGART,
et D.H. POLONIS *Trans. AIME*, 245 (1969) 359.
- (45) C.S. ROBERTS *Trans. AIME*, 197 (1953) 203.
- (46) L. ZWELL, N. RIDLEY, H.STUART *Trans. AIME* 245 (1969) 1834.
- (47) Y.IMAI, M. IZUMIYAMA et M.TSUCHIYA *Sci. Rept. Res. Inst.Tohoku Univ.* A17(1965)173
- (48) B. CLOSSET *Diplôme d'Etudes Approfondies en Chimie
Minérale Métallurgie Nancy* (1970).
- (49) A. ABRA'GAM *L'effet Mössbauer, Gordon et Breach* (1964)
- (50) V.I. GOLDANSKII, R.H. HERBER *Chemical Applications of Mössbauer Spectros-
copy, Academic Press* (1968)
- (51) I.J. GRUVERMAN *Mössbauer Effect Methodology, vol. 1, à 5
Plenum Press.*
- (52) G.K. WERTHEIM *Principles and Application. Academic Press*
(1965).
- (53) P.A. FLINN, B. GALLOIS *Communication privée.*
- (54) M.B. STEARNS *Phys. Rev.* 129 (1963) 1136.
- (55) C.E. JOHNSON, M.S. RIDOUT
et T.E. CRANSHAW *Proc. Phys. Soc.* 81 (1963) 1079.
- (56) H. SATO, M.B. STEARNS *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 913.
- (57) B.W. CHRIST, P.M. GILES *Trans. AIME* 242 (1968) 1915.
- (58) J.M. GENIN *Thèses, Orsay* (1970.)
- (59) P.M. GIELEN, R. KAPLOW *Acta Met.* 15 (1967) 49.
- (60) J.M. GENIN, P.A. FLINN *Trans. AIME* 242 (1968) 1419.
- (61) E. FLUCK, W. KEPLER et
W. NEUWIRTH *Angew. Chem.* 2 (1963) 277.
- (62) D.N. PIPKORN et coll. *Phys. Rev.* 135 A (1964) 1604.
- (63) H.I. AARONSON, H.A. DOMIAN *Trans. AIME* 236 (1966) 781.
- (64) C. ZENER *Trans. AIME* 167 (1946) 513.
- (65) L.S. DARKEN, R.P. SMITH *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 1172.

- (66) J.R. LACHER
Proc. Cambridge Phil. Soc. 33 (1937) 518.
- (67) R.H. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM
Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, New York (1939).
- (68) H.I. AARONSON, H.A. DOMIAN et G.M. POUND
Trans. AIME 236 (1966) 753.
- (69) R.P. SMITH
J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 1163.
- (70) E. SCHEIL
Arch. Eisenhüt. 22 (1951) 37.
- (71) E. SCHEIL
Arch. Eisenhüt. 30 (1959) 315.
- (72) C. JOHANSSON
Arch. Eisenhüt 11 (1937) 241.
- (73) H.I. AARONSON, H.A. DOMIAN et G.M. POUND
Trans. AIME, 236 (1966) 768.
- (74) A. SIMON
Thèses, Nancy (1972).
- (75) J. POMEY, J. DELIRY, M. WINTENBERGER, R. LAFONT, P. LASAGE et A. DIAMENT
C.R. Acad. Sc. Paris 251 (1960) 1507.
- (76) R. LE HOUILLER, G. BEGIN et A. DUBE
Met. Trans. 2 (1971) 2645.
- (77) W.S. OWEN, B.G. STREET
J. Iron Steel Inst. 172 (1952) 15.
- (78) B. VIGNERON
C.R. Acad. Sc. Paris 270 C (1970) 1941.
- (79) B. VIGNERON
Thèses, Nancy (1973.)
- (80) W.S. OWEN
J. Iron Steel Inst. 167 (1951) 117.
- (81) A. LORENZO, A. SIMON
C.R. Acad. Sc. Paris (à paraître) Janv. 1973
- (82) G. LE CAER, A. SIMON et J.M. GENIN
J. Phys. Chem. Sol. (à paraître)
- (83) P. SPINAT, J.P. SENATEUR, R. FRUCHART, Mme P. HERPIN
C.R. Acad. Sc. Paris 274 C (1972) 1159.
- (84) R. FRUCHART, H. BERNAS et I.A. CAMPBELL
J. Phys. Chem. Solids 22 (1967) 473.
- (85) B. SCHMITT
Thèses, Nancy (1971)
- (86) D. MARLES
J. Iron Steel Inst. 158 (1948) 433.
- (87) J.G. HUMPHREY, W.S. OWEN
J. Iron Steel Inst. 198 (1961) 38.
- (88) G. PAPADIMITRIOU, J.M. GENIN
Phys. Stat. Solidi (a) 9 (1971) 19.
- (89) M. HANSEN
Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill (1958).
- (90) M. FALLOT
Ann. Phys. 6 (1936) 305.
- (91) M.B. STEARNS
Phys. Rev. 147 (1966) 439.
- (92) M.B. STEARNS
Phys. Rev. 168 (1968) 588.
- (93) G. PAPADIMITRIOU, R. COURRIER et J.M. GENIN
C.R. Acad. Sc. Paris (à paraître)
- (94) M. DEGOIS
Thèses, Nancy (1962).
- (95) R. COURRIER
Thèses, Nancy (1972).
- (96) W.A. JOHNSON, R.F. MEHL
Trans. AIME 135 (1939) 416.
- (97) J.B. AUSTIN, R.L. RICKETT
Trans. AIME 135 (1939) 396.
- (98) M. AVRAMI
J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.

- (99) J. W. CHRISTIAN *The theory of transformations in metals and alloys Pergamon Press (1965).*
- (100) J. BURKE *La cinétique des changements de phase dans les métaux Masson et Cie, Paris (1968).*
- (101) C.A. DUBE, M.I. AARONSON
et R.F. MEHL *Rev. Met.* 55 (1958) 201.
- (102) M. HILLERT *Acta Met.* 7 (1959) 653.
- (103) J.M. OBLAK, R.F. HEHEMANN *Transformation and herdenability in steels "Symposium" Climax Molybdenum Co of Michigan (1967) p. 15.*

NOM DE L'ETUDIANT : PAPAMIDITRIOU Georges

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques



Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 19 Mars 1973

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



J.R. HELLUY

